Bildung und Reaktionen des Oktahydridotriborat(1-)-Anions

Edwin Gut

1971

Bildung und Reaktionen des Oktahydridotriborat(1-)-Anions

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Edwin Gut

aus

Augsburg

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. E. Amberger

2. Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 20.Okt.1971

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

Motto:

To Borax from Boranes

Die vorliegende Arbeit bildet den Hauptteil der Untersuchungen, die mit Unterbrechungen von Mai 1965 bis April 1971 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. E. Amberger

im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt wurden. Meinem verehrten Lehrer bin ich für seine Unterstützung und Freizügigkeit tief zu Dank verpflichtet; seine fachlichen Ratschläge und seine persönliche Anteilnahme halfen entscheidend mit zum Gelingen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. Dr.h.c. E. Wiberg,

unter dessen Ägide diese Arbeit begann, danke ich für seine wohlwollende Förderung.
In gleicher Weise gilt mein Dank dem geschäftsführenden Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie,

Herrn Prodekan Prof. Dr. A. Weiß

für die Überlassung von Institutsmitteln und -einrichtungen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten uns durch wertvolle Sachmittel. Ihnen sei herzlich gedankt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546009_0036

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
	Topologie.....	4
	Strukturmodelle des Oktahydotriboratanions...	5
2.	Beschreibung der Ergebnisse.....	8
2.1.	Darstellung von Alkali- und Erdalkali-oktahydrotriboraten(1-).....	8
2.1.1.	Natriumoktahydrotriborat(1-).....	9
2.1.2.	Thalliumoktahydrotriborat(1-).....	10
2.1.3.	Alkali- und Erdalkalioktahydrotriborate(1-) in wäßriger Lösung.....	11
2.2.	Darstellung von Oniumoktahydrotriboraten(1-).	13
2.3.	Darstellung von Tetrahydrotetradeutero-triborat(1-) und Vorschlag eines neuen Bildungsmechanismus.....	16
2.4.	Darstellung und NMR-Spektren der deuterium-haltigen Anionen $B_3H_7^-$, $B_3H_4D_3(C_6H_5)^-$ und $B_3D_8^-$.....	21
2.4.1.	Darstellung von Lithiumheptahydromono-deuterotriborat(1-).....	21
2.4.2.	Darstellung von Natriumoktadeuterotriborat(1-)	23
2.4.3.	Einführung eines Phenylsubstituenten in das Oktahydrotriborat(1-)-Anion.....	23
2.4.4.	Kernmagnetische Resonanz.....	24
2.4.4.1.	NaB_3D_8.....	25
2.4.4.2.	$NaB_3H_4D_4$.....	26
2.4.4.3.	NaB_3H_7D.....	28
2.4.4.4.	$NaB_3H_4D_3(C_6H_5)$.....	29
2.5.	Abbau von Tetraboran.....	31
2.6.	Umsetzungen von Verbindungen der 3.Haupt-gruppe mit Boranen.....	34
2.6.1.	Lithiumtetrahydrogallat und Diboran.....	36
2.6.2.	Lithiumtetrahydroaluminat und Diboran.....	39
2.6.3.	Parerga.....	40

Seite

2.7. Umsetzungen von Natriumoktahydrotriborat(1-) mit Säuren HX 41
2.7.1. mit Blausäure 43
2.7.2. mit Rhodanwasserstoffsäure 45
2.7.3. mit Azidodithiokohlensäure 48
2.7.4. weitere Säuren 50
2.7.4.1. Tricyanomethan 50
2.7.4.2. Stickstoffwasserstoffsäure 51
2.7.4.3. Cyansäure 52
2.7.5. Zusammenfassung 53
2.8. Spektroskopischer Anhang 54
2.8.1. IR-Spektren von $B_3H_8^-$, $B_3H_7D^-$, $B_3H_4D_4^-$ und $B_3D_8^-$ 54
2.8.2. RAMAN-Spektren von $B_3H_8^-$, $B_3H_7D^-$, $B_3D_8^-$ 58

3. Beschreibung der Versuche 59
3.1. Allgemeines 59
3.1.1. Autoklaven 59
3.1.2. Vakuumapparatur 61
3.1.3. Schutzgase 62
3.1.4. Lösungsmittel 63
3.1.5. Ausgangsverbindungen 63
3.1.6. Analysenmethoden 68
3.2. Versuche 1 - 46 69

Versuch 1 Darstellung von Natriumoktahydrotriborat ... 69
Versuch 2 Darstellung von Tetramethylammonium-oktahydrotriborat 71
Versuch 3,4 Darstellung von Thalliumoktahydrotriborat .. 71
Versuch 5 Darstellung von Tetraphenylphosphonium-oktahydrotriborat 74
Versuch 6 Darstellung von Tetraphenylarsonium-oktahydrotriborat 74
Versuch 7 Darstellung von Tetraphenylstibonium-oktahydrotriborat 75
Versuch 8 Darstellung von Tetraphenylbismutonium-oktahydrotriborat 75
Versuch 9 Darstellung von Triphenylsulfonium-oktahydrotriborat 76

Seite

Versuch 10 Darstellung von Triphenylselenonium-oktahydrotriborat..... 76
Versuch 11 Versuch zur Darstellung von Triphenyl-telluroniumoktahydrotriborat..... 77
Versuch 12 Versuch zur Darstellung von Diphenyl-jodoniumoktahydrotriborat..... 77
Versuch 13 Darstellung einer wäßrigen Lösung von Ammoniumoktahydrotriborat..... 78
Versuch 14 Darstellung von Rubidiumoktahydrotriborat... 79
Versuch 15 Darstellung von Cäsiumoktahydrotriborat.... 79
Versuch 16 Darstellung wäßriger Lösungen von Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Barium-oktahydrotriborat..... 80
Versuch 17 Darstellung von Natriumtetrahydrotetradeuterotriborat..... 80
Versuch 18 Darstellung von Thalliumtetrahydrotetradeuterotriborat..... 81
Versuch 19 Darstellung von Triphenylselenonium-tetrahydrotetradeuterotriborat..... 82
Versuch 20 Darstellung von Tetraphenylphosphonium-tetrahydrotetradeuterotriborat..... 82
Versuch 21 Darstellung von Tetraphenylarsonium-tetrahydrotetradeuterotriborat..... 83
Versuch 22 Darstellung von Lithiumheptahydromono-deuterotriborat..... 83
Versuch 23 Darstellung von Thalliumheptahydromono-deuterotriborat..... 84
Versuch 24 Darstellung von Tetraphenylarsonium-heptahydromonodeuterotriborat..... 84
Versuch 25 Darstellung von Tetraphenylphosphonium-heptahydromonodeuterotriborat..... 85
Versuch 26 Darstellung von Natriumoktadeutero-triborat..... 85
Versuch 27 Darstellung von Thalliumoktadeutero-triborat..... 86
Versuch 28 Darstellung von Tetraphenylarsonium-oktadeuterotriborat..... 87

Seite

Versuch 29 Darstellung von Triphenylselenonium-oktadeuterotriborat..... 87
Versuch 30 Darstellung von Tetraphenylphosphonium-oktadeuterotriborat..... 88
Versuch 31 Darstellung von Lithiumtetrahydrotrideuterophenyltriborat..... 88
Versuch 32 Versuch zur Darstellung von Thallium-tetrahydrotrideuterophenyltriborat..... 89
Versuch 33 Darstellung von Tetramethylammonium-tetrahydrotrideuterophenyltriborat..... 90
Versuch 34 Darstellung von Tetraphenylarsonium-tetrahydrotrideuterophenyltriborat..... 91
Versuch 35 Darstellung von Natriumhexahydrodiphenyltriborat..... 91
Versuch 36 Darstellung von Tetramethylammonium- und Tetraphenylarsoniumhexahydrodiphenyltriborat..... 92
Versuch 37 Umsetzung von Lithiumtetrahydrogallat mit Diboran..... 93
Versuch 38 Umsetzung von Natriumtetrahydrogallat mit Diboran..... 94
Versuch 39 Umsetzung von Lithiumtetrahydroaluminat mit Diboran..... 95
Versuch 40 Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat mit Diäthylaluminiumchlorid..... 96
Versuch 41 Darstellung von Natriumheptahydrocyanotriborat..... 97
Versuch 42 Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat mit Rhodanwasserstoffsäure..... 98
Versuch 43 Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat mit Azidodithiokohlensäure..... 99
Versuch 44 Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat mit Tricyanomethan..... 100
Versuch 45 Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat mit Stickstoffwasserstoffsäure..... 101
Versuch 46 Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat mit Cyansäure..... 101

Seite

4. Zusammenfassung..... 103
4.1. Reaktionen von Tetramethylammoniumokta-
hydrotriborat mit Oniumhalogeniden..... 103
4.2. Reaktionen von Thalliumoktahydrotriborat
mit Alkali- und Erdalkalijodiden..... 103
4.3. Reaktionen substituierter Tetrahydroborate
mit Diboran und Perdeuterodiboran..... 104
4.4. Abbaureaktion von phenylsubstituiertem
Tetraboran zu phenylsubstituiertem
Oktahydrotriborat..... 105
4.5. Reaktionen von Tetrahydrogallat und Tetra-
hydroaluminat mit Diboran..... 106
4.6. Reaktionen von Pseudohalogensäuren mit
Natriumoktahydrotriborat..... 107

5. Literaturverzeichnis..... 109

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Der Ausgangspunkt für viele Studien auf dem Gebiet der Borhydridchemie, so auch für die vorliegende, ist die bahnbrechende Arbeit A.STOCKs und seiner Mitarbeiter. Auf zwei Wegen erhielten sie Salze des Oktahydridotriborat-Anions Anm., ohne sie jedoch als solche zu erkennen. Das $B_3H_8^-$-Ion entstand erstmals 1914 bei der Zerlegung von Tetraboran(10) mittels Kaliumhydroxid und wurde als "Hypoborat" angesehen[93]. Auch die (trockene) Reaktion von Diboran(6) mit Natriumamalgam, die ein "Diborannatrium" (Natriumhexahydrodiborat(2-)) entstehen ließ [94, 96], dient heute noch, allerdings in einem Lösungsmittel wie Äther, zur Darstellung von NaB_3H_8 [41]. Den bequemsten Syntheseweg fanden H.C.MILLER, N.E.MILLER und E.L.MUETTERTIES in der Umsetzung von Natriumtetrahydroborat(1-) mit Diboran(6) unter Druck in einem Polyäther als Lösungsmittel [61].

Einen kleinen Ausschnitt aus dem chemischen Verhalten des $B_3H_8^-$-Anions gibt das nachfolgende Schema, S. 3.

In dieser Arbeit wurde versucht, etwas mehr Licht auf die Reaktionen zu werfen, die zum Aufbau des Gerüsts des $B_3H_8^-$ führen; außerdem sollten verschiedene Wege zu Substitutionsprodukten, speziell zu $B_3H_7 \cdot Donor^-$ und seinen Salzen, eingeschlagen werden; letzteres in der Hoffnung,

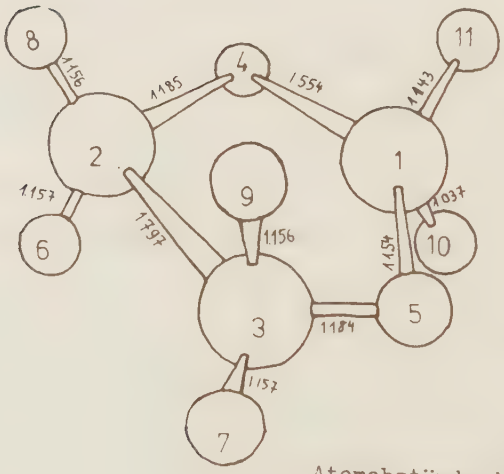
---

Anm. Das Oktahydridotriborat-Anion, früher auch als Triboranat(8) bezeichnet, wird im folgenden Oktahydrotriborat(1-) genannt [65].

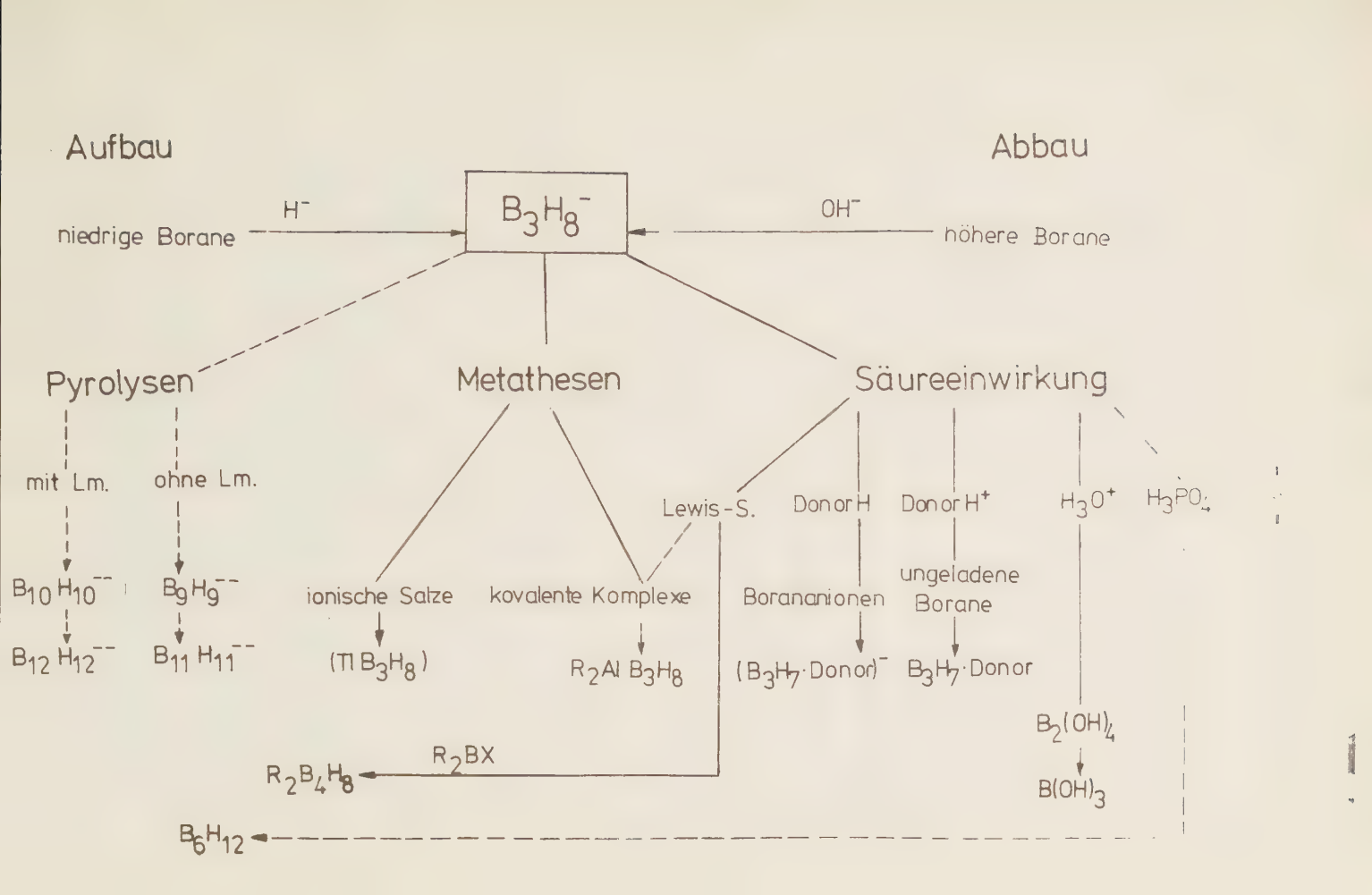
auf spektroskopischem Weg Einblicke in die besonderen Bindungsverhältnisse zu erlangen.

Alle bisherigen Bemühungen, die Bindungsverhältnisse im $B_3H_8^-$-Ion mit Valenzstrichformeln zu beschreiben, erinnern ein wenig an das zähe Ringen um die Elektronenformel des Diborans [18, 102, 76].

Röntgenstrukturanalyse [73], IR-spektroskopische [3] und topologische [54] Untersuchungen stehen in Einklang mit folgendem Strukturformelbild:



Atomabstände in Å


Aufbau
Abbau
niedrige Borane
H⁻
B3H8⁻
OH⁻
höhere Borane
Pyrolysen
Metathesen
Säureeinwirkung
mit Lm.
ohne Lm.
Lewis-S.
Donor H
Donor H⁺
H3O⁺
H3PO4
B10H10⁻⁻
B9H9⁻⁻
B12H12⁻⁻
B11H11⁻⁻
ionische Salze
kovalente Komplexe
Boranianionen
ungeladene Borane
(Tl B3H8)
R2Al B3H8
(B3H7·Donor)⁻
B3H7·Donor
B2(OH)4
B(OH)3
R2BX
R2B4H8
B6H12

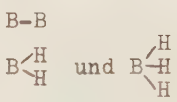
Topologie: Um Borhydride, Boranate und Donor-Borane zu klassifizieren, wird W.N.LIPSCOMBs STYX-Regel mit Vorteil angewandt [54]. Dabei wird ein Borwasserstoff wie folgt zerlegt: $B_nH_m \equiv B_pH_{p+q}$

Unter der Voraussetzung, daß an jedes Bor mindestens ein Wasserstoffatom gebunden ist, sollen nur Wasserstoffbrücken, Bormehrzentrenbindungen und kovalente B-B-Bindungen enthalten sein. Die Bindigkeit des Bors soll vier betragen.

S = Zahl der Wasserstoffbrücken

T = Zahl der Bormehrzentrenbindungen

Y = Zahl der Bor-Bor-Bindungen

X = Zahl der BH_2-(bzw. BH_3-)-Bindungen 

q überzählige Wasserstoffatome können in S oder T angelegt sein: $q = S + X$ (1)

Pro Bor wird eine Mangelbindung S oder T verlangt:

$$p = S + T \qquad (2)$$

Jede S, T, Y oder X-Bindung verlangt ein Elektronenpaar; vorhanden sind pro H ein und pro B drei Elektronen, also $(p + q)\cdot 1 + p\cdot 3$ Elektronen, davon gehen für die p Wasserstoffe, die nach der Prämisse schon an Bor gebunden sind, 2p Elektronen ab; so bleiben $2p + q$ Elektronen oder $\frac{p + p+q}{2}$ Elektronenpaare:

$$S + T + Y + X = \frac{p + p+q}{2} \qquad (3)$$

(Diese Form der Gleichung (3) ist mnemotechnisch die wertvollste !)

[illegible]

$$q = S + X \qquad (1')$$

pro Zentralatom eine Mangelbindung:

$$p - n = S + T \qquad (2')$$

$$S + T + Y + X = \frac{p + p+q + n}{2} \qquad (3')$$

Für Boran-Donor-Addukte $B_pH_{p+q} \cdot n$ Donor errechet sich:

$$q = S + X \qquad (1'')$$

pro Donor eine Mangelbindung weniger:

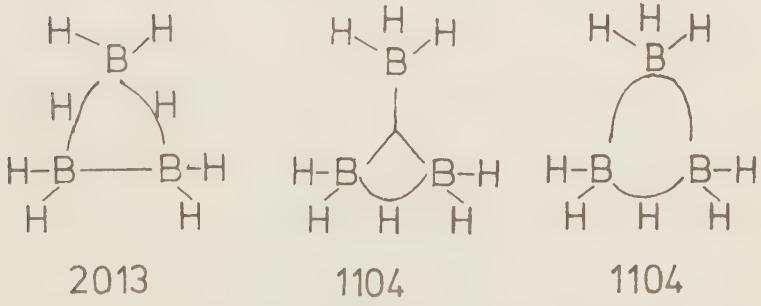
$$p - n = S + T \qquad (2'')$$

$$S + T + Y + X = \frac{p + p+q}{2} \qquad (3'')$$

Wird die STYX-Regel auf $B_3H_8^-$ angewandt, so findet man p = 3, q = 8 - 3 = 5, n = 1

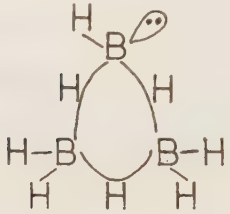
S	T	Y	X
1	1	0	4
2	0	1	3

Dazu gehören die Strukturbilder:

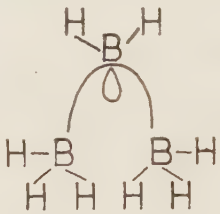


Während die 2013-Form gewöhnlich als Normalformelbild angesehen wird, könnte die 1104-Form für Tautomerieerscheinungen verantwortlich sein.

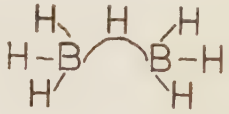
Ein weiteres von W.N.LIPSCOMB [55] vorgeschlagenes Strukturbild steht nicht in Übereinstimmung mit der STYX-Regel:



3002(+1)

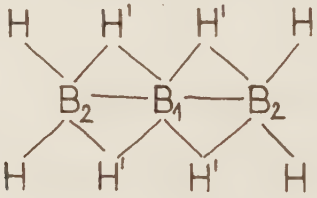


0105



Ähnliches gilt für eine 0105-Struktur, die gleichwohl an das Heptahydrodiborat(1-)-Ion erinnert.

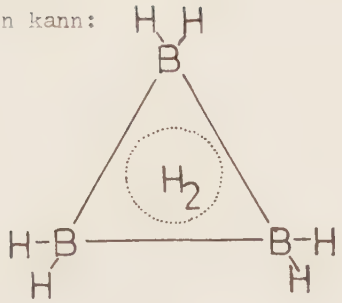
Als mit der Geometrie der Atomlagen nicht in Einklang zu bringendes Modell muß auch der PAULINGsche Strukturvorschlag angesehen werden [72]:

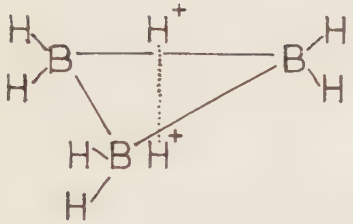


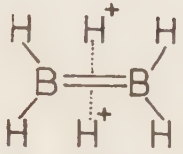
^{1}H- und ^{11}B-NMR-Studien, die das Oktahydrotriborat(1-)-Ion im Temperaturbereich von 20° bis -60° in Äther [29], Wasser [74] und Lösungsmittelgemischen [58] untersuchten, stellten die Äquivalenz aller Boratome und aller Protonen fest.

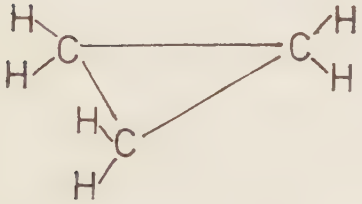
R.M.ADAMS [2] kam zu folgender Modellvorstellung, die in eine Reihe mit PITZERs "protonated double bond" Diboran

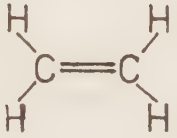
gestellt werden kann:



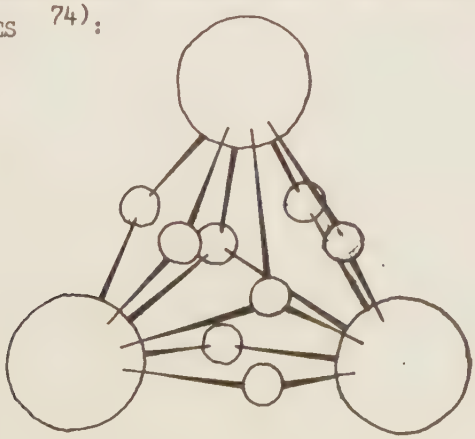








Zum Schluß noch ein Modell mit allen Wasserstoffatomen in Brückenstellung, vorgeschlagen von PHILLIPS, MILLER und MUETTERTIES [74]:



2.Beschreibung der Ergebnisse

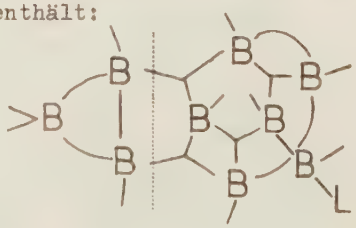
2.1. Darstellung von Alkali- und Erdalkalioktahydrotriboraten(1-). Versuch 1, 13 - 16.

Mehrere zum Teil schon eingangs erwähnte Methoden eignen sich zur Gewinnung von Natriumoktahydrotriborat(1-). Die nach Gleichung (4) verlaufende Darstellung kann nur in relativ kleinen Ansätzen durchgeführt werden [41, 108].

$$2\ Na + 2\ B_2H_6 \xrightarrow{\text{Äther}} NaBH_4 + NaB_3H_8 \qquad (4)$$

Arbeitet man in Diäthyläther, so kann das darin lösliche NaB_3H_8 leicht vom ungelösten $NaBH_4$ abgetrennt werden. Verwendet man dagegen Tetrahydrofuran, so muß die Trennung anschließend erfolgen [108].

Der Abbau von Dekaboran(10) zu $B_3H_8^-$ [29] vermeidet zwar die Handhabung selbstentzündlicher Reagenzien, dafür werden aber nur drei Bor von zehn ausgenützt, und selbst dabei ist die Ausbeute nur 35%; außerdem ist eine Eintopfsynthese nicht möglich: Drei Zwischenprodukte müssen isoliert werden, unter anderem $Et_2S{\cdot}B_9H_{13}$, das deshalb Interesse verdient, weil es das B_3H_6-Fragment bereits enthält:



3521-$B_9H_{13}L$

Beim Umsatz von Pentaboran(11) [40, 83] und Tetraboran(10) [42] mit Äthern (und Natriumamalgam) kann $B_3H_8^-$ isoliert werden, wobei Tetraboran(10) mit geeigneten Donoren (bzw. Basen) auch zu $B_3H_7 \cdot$Donor ($B_3H_7 \cdot$Donor$^-$) abgebaut werden kann.

Eintopfsynthesen mit in situ Entwicklung von B_2H_6 beschreiben M.J.HILMAN [38] und I.A.ELLIS et al. [19]. Dabei muß nachträglich BF_4^- abgetrennt werden.

In dieser Arbeit wurde nach der Vorschrift von H.C. MILLER et al. [61, 63] vorgegangen, die $B_3H_8^-$ gemäß Gleichung (5) synthetisierten:

$$NaBH_4 + B_2H_6 \xrightarrow[\text{Druck} > 2\text{at, } T > 20^\circ]{\text{Polyäther}} NaB_3H_8 + H_2 \qquad (5)$$

und es über das Dioxan-Addukt $NaB_3H_8 \cdot 2$ Dioxan isolierten.

2.1.1. Natriumoktahydrotriborat(1-)

Beim Aufkondensieren von ein Mol B_2H_6 auf ein Mol $NaBH_4$ in Äthylenglykoldimethyläther (Monoglyme) entsteht in einem 500ml-Rührautoklaven nach dem Auftauen ein Druck von 20at (Versuch 1). Unter der vereinfachenden Annahme idealen Verhaltens und keiner chemischen Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel würde man etwa 45at erwarten. Nach etwa 6-8 Stdn. Rühren bei 40-65° ist kein weiterer Druckanstieg über 40at hinaus mehr zu beobachten. Noch vorhandenes Diboran(6) und entstandene höhere Borane werden durch mehrere Fallen von -195° aus dem Gasgemisch ausgefroren

und für spätere Ansätze aufbewahrt. Die Verwendung von höhersiedendem Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) anstelle von Monoglyme erlaubt zwar, höhere Reaktionstemperaturen und damit kürzere Reaktionszeiten zu erreichen, zieht aber das nach dem Öffnen des Autoklaven und Umfüllen des meist gelblichen, halbfesten Inhalts in ein geeignetes Gefäß notwendige Abziehen des überschüssigen Lösungsmittels sehr in die Länge. Das nach dem Abpumpen aller flüchtigen Bestandteile (10^{-2} Torr) erhaltene Produkt hält hartnäckig Lösungsmittel fest und entspricht der Formel $NaB_3H_8 \cdot x\ C_4H_{10}O_2$. ($x \approx 2$)

2.1.2. Thalliumoktahydrotriborat(1-) [46]

Das nach 2.1.1. bereitete NaB_3H_8 enthält noch gewisse Mengen an unumgesetztem $NaBH_4$ und je nach Reaktionstemperatur und -dauer mehr oder weniger B_{10}- bis B_{12}-Hydroborate, kenntlich an der gelben Farbe des Reaktionsproduktes. Davon und auch vom Lösungsmittel kann es durch Umsetzung der konzentrierten wäßrigen Lösung des rohen NaB_3H_8 mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Tl^+-Ionen (am besten, weil am leichtesten löslich, als Thalliumformiat) abgetrennt werden. Der anfangs fast farblose Niederschlag färbt sich rasch dunkel, verursacht durch die Instabilität der Thalliumsalze der begleitenden Boranatanionen ($TlBH_4$ zerfällt bei 40° [99, 103]). Der dunkle Niederschlag kann aus Methanol oder Wasser umkristallisiert werden und liefert farblose Kristalle von $Tl\,B_3H_8$, die ohne zu schmel-

zen bei 120° langsam grau und bei 165-170° schwarz werden. Auch an Licht wird die Substanz dunkel. Längeres Kochen mit Wasser führt zu einem eidottergelben Niederschlag, der aber sowohl nach dem IR-Spektrum als auch nach dem ^1H-NMR-Spektrum immer noch die B_3H_8-Formeleinheit enthält. Im Gemisch mit Oxidationsmitteln wie Salpetersäure oder Chloraten [68], aber auch beim raschen Erhitzen tritt explosionsartiger Zerfall des TlB_3H_8 ein.

Die für weitere Synthesen wichtigste Eigenschaft ist seine Löslichkeit in Wasser, Alkoholen, Polyäthern, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid etc. und die Affinität des Thallium-I-Ions zu Halogeniden. Vorversuche in diesen Lösungsmitteln ergaben Reaktionen mit allen verwendeten Jodiden wie Methyljodid, Phosphoniumjodid, Phosphortrijodid, Siliziumtetrajodid, Zinkjodid usw. teils unter Gasentwicklung, immer aber unter Abscheidung von Thallium-I-jodid.

2.1.3. Alkali- und Erdalkalioktahydrotriborate(1-) in wäßriger Lösung (Versuch 13 - 16).

Aus Thalliumoktahydrotriborat(1-) und den stöchiometrischen Mengen an Alkali- bzw. Erdalkalijodiden in wässeriger Lösung entsteht die berechnete Menge an schwerlöslichem, gelbem Thallium-I-jodid und eine Lösung des entsprechenden Alkali- bzw. Erdalkalioktahydrotriborats(1-):

$$TlB_3H_8 + MJ \xrightarrow{H_2O} TlJ + MB_3H_8 \qquad (6)$$

M = Na, K, Rb, Cs, Li, NH_4, 1/2 Mg, 1/2 Ca, 1/2 Sr, 1/2 Ba.

Während die Alkalioktahydrotriborate(1-) durch Einengen der

Lösung in kristalliner Form isoliert werden können, gelingt dies bei den übrigen Ionen nicht. Das Ammoniumoktahydrotriborat(1-), dessen frisch bereitete Lösung alle Eigenschaften der Komponenten zeigt (Niederschlag mit Kalignost weist auf NH_4^+, der mit $(C_6H_5)_4As^+$ auf $B_3H_8^-$; keine positive Reaktion auf Tl^+ oder J^-), zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur. Etwas schneller zerfällt $NH_4[B_3H_8$ beim Versuch, das Lösungsmittel H_2O abzuziehen. Es bildet sich H_2 und Borat, wahrscheinlich über $B_3H_7 \cdot NH_3$ [48].

Die Lösungen der Erdalkalioktahydrotriborate(1-) zerfielen erst bei starkem Einengen bei $\approx 40^\circ$, dann aber explosionsartig.

Die wäßrige Lösung von nach Gleichung (6) hergestelltem $Ca(B_3H_8)_2$ kann dazu dienen, metathetisch Oktahydrotriborate(1-) von Ionen, die schwerlösliche Jodide, aber leichtlösliche Fluoride und Oktahydrotriborate(1-) bilden, zu gewinnen [67].

Nicht weiter untersucht wurde das bei der Umsetzung von TlB_3H_8 mit Zinkjodid in Monoglyme entstehende $Zn(B_3H_8)_2 \cdot x\, C_4H_{10}O_2$, da es sich schon beim Abpumpen des Lösungsmittels grau färbte und hartnäckig Monoglyme festhielt. Bei anschließender Behandlung mit H_2O entwickelten sich in heftiger Reaktion Wasserstoff und übelriechende, gelbe Borane.

Über Gleichung (6) konnten sehr konzentrierte Lösungen der Alkalioktahydrotriborate(1-) in H_2O bzw. D_2O erhalten werden, die sich ausgezeichnet zur Aufnahme von Ramanspektren und ^1H- bzw. ^{11}B-Kernresonanzspektren eigneten.

2.2. Darstellung von Oniumoktahydrotriboraten(1-).

Versuch 2-1

Teils in Anklang an bekannte Oniumtetrahydroborate(1-) [35], teils aus systematischen Gründen wurde eine Reihe schwerlöslicher Oktahydrotriborate(1-) von Oniumverbindungen der Elemente J, S, Se, Te, P, As, Sb und Bi hergestellt. Da letztere meist in der Halogenidform vorlagen, konnte TlB_3H_8 nicht als Ausgangsprodukt dienen; deshalb wurde auf Tetramethylammoniumoktahydrotriborat(1-) zurückgegriffen (Versuch 2). Die nach Gleichung (7) anfallenden schwerlöslichen Salze wurden durch Zersetzungspunkt, Analyse und IR-Spektren charakterisiert. Siehe Tab. I und S.54

$$(C_6H_5)_{9-X}E^{X}Hal + (CH_3)_4N[B_3H_8 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_{9-X}E^{X}[B_3H_8 + (CH_3)_4NHal \qquad (7)$$

X = Ordnungszahl der Hauptgruppe im PSE

E = J, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi. Hal = Cl, Br, NO_3

Wie man aus Tab. 1 ersieht, nimmt die Stabilität der Oniumoktahydrotriborate(1-), betrachtet man die Lage der Zentralatome im PSE, von oben nach unten und von links nach rechts ab.

In der 5.Hauptgruppe konnten alle Verbindungen mit Ausnahme des Tetraphenylammoniumoktahydrotriborates(1-) dargestellt werden. Versuche, Triphenylamin mit Arinliefernden Reagenzien wie 1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxid und Diphenyljodoniumcarboxylat, als auch mit Diphenyljodoniumchlorid zu quaternisieren, schlugen fehl.

Tabelle I.

Verbindung	Versuch	Ausbeute	Mol.-Gew.	analytische Daten berechnet			gefunden			Zers.-P.
$(C_6H_5)_4P[B_3H_8$	5	92%	379.9	C 75.88	H 7.43	B 8.54	C 74.81	H 7.29	B 8.60	255°
$(C_6H_5)_4As[B_3H_8$	6	>99%	423.9	C 68.01	H 6.67	B 7.65	C 67.79	H 6.65	B 7.69	250°
$(C_6H_5)_4Sb[B_3H_8$	7	63%	470.7	C 61.24	H 6.00	B 6.89	C 60.92	H 6.16	B 6.73	150°
$(C_6H_5)_4Bi[B_3H_8$	8	86%	557.9	C 51.67	H 5.06	B 5.81	C 51.04	H 5.18	B 5.38	99°
$(C_6H_5)_3S[B_3H_8$	9	48%	303.9	C 71.14	H 7.63	B 10.67	C 71.22	H 7.54	B 10.39	151°
$(C_6H_5)_3Se[B_3H_8$	10	57%	350.8	C 61.64	H 6.61	B 9.25	C 61.86	H 6.63	B 9.07	116°
$(C_6H_5)_3Te[B_3H_8$	11	95%	399.4	C 58.05	H 5.41	B 8.13	C 46.92	H 4.76	B 8.17	57°
$(C_6H_5)_2J[B_3H_8$	12	—	324.6	C 44.49	H 5.59	B 10.00	—	—	—	<Rt.

Die relativ hohe Stabilität des Tetraphenylbismutonium-oktahydrotriborates(1-), verglichen mit anderen Salzen dieses Kations, wie einerseits dem Bromid, Jodid, Nitrit und Cyanid, die mehr oder minder schnell in Triphenylwismut und in das entsprechend substituierte Benzol zerfallen, und andererseits dem stabilen Nitrat [111], reiht das $B_3H_8^-$-Anion in die Reihe der wenig polarisierbaren Anionen.

Das Triphenyltelluronium- und mehr noch das Diphenyljodonium-Kation sind $B_3H_8^-$ gegenüber starke Oxidationsmittel, weil bei ihnen das große, positive Zentralatom dem Angriff hydridischen Wasserstoffs Lücken bietet (im Gegensatz zum vierfach koordinierten und deshalb besser abgeschirmten Bi im $(C_6H_5)_4Bi^+$).

Strukturuntersuchungen an Einkristallen des Tetraphenylarsonium-, Triphenylselenonium- und Rubidiumoktahydrotriborates(1-) sind im Gange [77] . Im Gitter finden sich erwartungsgemäß separate Ionen; damit unterscheidet sich diese Verbindungsklasse eindeutig von Komplexverbindungen wie $[(C_6H_5)_3Sb]_2Cu[B_3H_8$ [53], $(C_5H_5)_2Ti[B_3H_8$ oder $(CH_3)_4N[(CO)_4Cr[B_3H_8]$ [47].

Ergebnis: Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumchlorid liefern mit dem Oktahydrotriborat(1-)-Anion in wäßriger Lösung schwerlösliche Niederschläge von Tetraphenylphosphonium- bzw. Tetraphenylarsoniumoktahydrotriborat(1-), die zur Charakterisierung und selbst zur gravimetrischen Bestimmung des $B_3H_8^-$ geeignet sind.

2.3. Darstellung von Tetrahydrotetradeuterotriborat(1-) und Vorschlag eines neuen Bildungsmechanismus.

Bei der Umsetzung von Tetrahydroborat(1-) mit Diboran(6) hängen Reaktionsmechanismus und Reaktionsprodukte von Temperatur, Druck und Lösungsmittel ab. Bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck lagert sich nach Gleichung (8) BH_3 reversibel an BH_4^- unter Bildung des Heptahydrodiborates(1-), $B_2H_7^-$ 5, 12, 13, 62):

$$1/2\ B_2H_6 + Donor \rightleftharpoons BH_3 \cdot Donor \underset{-\ BH_4^-}{\overset{+\ BH_4^-}{\rightleftharpoons}} B_2H_7^- + Donor \quad (8)$$

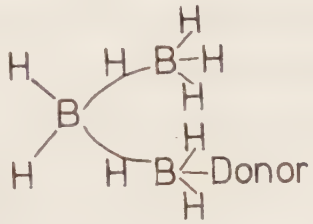
Bei höherer Temperatur, höherem Druck und bei Anwesenheit von Donorlösungsmitteln (Amine und Glykoläther) bilden sich dagegen irreversibel polyedrische Hydroborate wie $B_3H_8^-$, $B_{10}H_{10}^{--}$ und $B_{12}H_{12}^{--}$ 75). Bei bestimmten Versuchsbedingungen (insbesondere mit ganz spezifischen Lösungsmitteln bildet sich nach Gleichung (5) fast ausschließlich Wasserstoff und Oktahydrotriborat(1-). Für diese Reaktion werden in der Literatur mehrere Mechanismen diskutiert 25).

1. Mechanismus nach Gleichung (10). Als Zwischenstoff tritt B_3H_9 auf. Der Donor (Lösungsmittel) zieht daraus ein Proton ab und liefert $B_3H_8^-$. Die Säure $[DonorH]^+$ bildet mit BH_4^- den Komplex $[BH_5\ Donor]$, welcher zu H_2 und $BH_3 \cdot Donor$ zerfällt.[17]. Gestützt wird dieses Bildungsschema durch die bei der Diboranpyrolyse 7, 20) ebenfalls postulierte Spezies B_3H_9. (Gleichung 9)

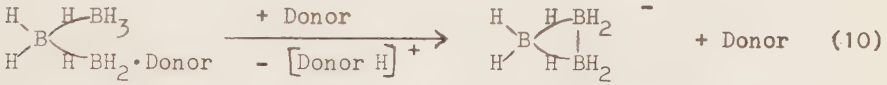
$$1/2\ B_2H_6 \rightarrow 1/2\ B_2H_6^* \rightleftharpoons BH_3 \xrightarrow{+\ B_2H_6} B_3H_9 \xrightarrow{-\ H_2} B_3H_7 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{Folgeprodukte} \quad (9)$$

Mit gutem Grund darf man die Spezies B_3H_9, wenn sie in Lösung mit dem Donor reagiert, als solvatisiert betrachten. Nach der STYX-Regel (1", 2", 3", S.5) kommt ihr die Formel 2004 zu:



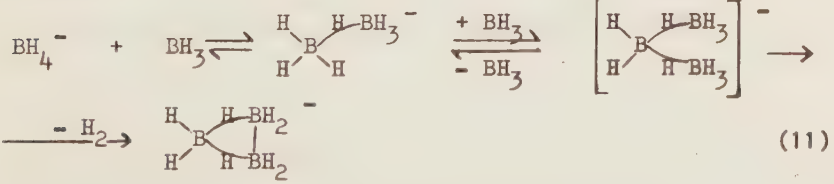
Den weiteren Reaktionsverlauf zeigt Gleichung (10) :



(10)

Entscheidend für diesen Mechanismus ist die indirekte Mitwirkung des Tetrahydroborat(1-)-Anions, welches nur als Protonenabfänger fungiert (und in zweiter Linie als Boranquelle).

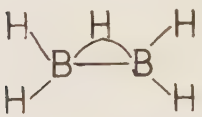
2.Mechanismus nach Schema (11). Als Zwischenstufe treten das bekannte Anion $B_2H_7^-$ und das unbekannte $B_3H_{10}^-$ auf. Durch stufenweise Anlagerung von zwei BH_3-Molekülen an BH_4^- mit anschließender Wasserstoffeliminierung bildet sich $B_3H_8^-$:

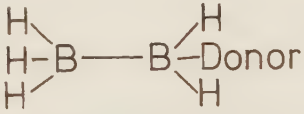


(11)

3. Mechanismus nach Gleichung (12). Beim dritten, am wenigsten wahrscheinlichen Mechanismus wird eine durch intramolekulare H_2-Eliminierung aus $B_2H_7^-$ gebildete, bisher nicht identifizierte, intermediäre Spezies $B_2H_5^-$ postuliert, die BH_3 zum $B_3H_8^-$ addieren soll.

$$BH_4^- + BH_3 \rightleftharpoons B_2H_7^- \xrightarrow{-H_2} B_2H_5^- \xrightarrow{+BH_3} B_3H_8^- \qquad (12)$$





1012- $B_2H_5^-$, vielleicht besser als Donoraddukt zu formulieren.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Synthesen substituierter Anionen $B_3H_{8-n}X_n^-$ sondern unwahrscheinliche Mechanismen aus:

Bei der Umsetzung von $NaBD_4$ mit B_2H_6 in Monoglyme (Versuch 17) bilden sich $NaB_3H_4D_4$ und Wasserstoff mit den Molanteilen 89% H_2, 11% HD und 0% D_2, insgesamt also 94,5% Wasserstoff und 5,5% Deuterium. Demgemäß wird der molekulare Wasserstoff mit sehr großer Wahrscheinlichkeit ausschließlich vom Diboran geliefert (siehe auch Versuch 22, 31). Kleine Unstimmigkeiten sind auf eine Austauschreaktion nach $B_2H_6 + D_2 \rightleftharpoons B_2H_5D + HD$ [6] bzw. nach Gleichung (8) zurückzuführen. Dieser Befund spricht gegen den Mechanismus 1 nach Gleichung (9) und (10), der aus dem Zerfall von $[BD_4H\,Donor]$ mehr als 11% HD liefern müßte. Nach R.E.DESSY und E.GRANNEN [17] reagiert BD_4^- 1.6 mal schneller mit schwachen Säuren $[Donor\,H]^+$ als BH_4^-.

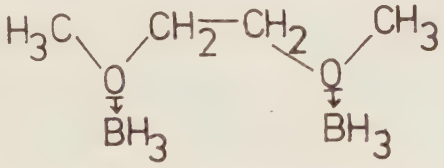
Die gleiche Überlegung schließt auch Mechanismus 3 nach Gleichung (12) aus.

Zweifel am Mechanismus 2 betreffen die Zwischenverbindung $B_3H_{10}^-$, für die nicht einmal NMR-spektroskopische Hinweise existieren [24].

Der im folgenden vorgeschlagene Mechanismus berücksichtigt a) die Herkunft des Wasserstoffs aus Diboran, b) die experimentell gesicherte Mitwirkung des Lösungsmittels, das ganz spezifische Lösungs- und Donoreigenschaften besitzen muß, c) wird als Zwischenstoff $B_2H_4 \cdot 2$ Donor postuliert, eine Verbindung aus der bekannten Verbindungsklasse der Bis-Donoraddukte des Diboran(4) (z.B. $B_2H_4 \cdot 2\,PHF_2$ [56], $B_2H_4 \cdot 2\,P(C_6H_5)_3$ [28], $B_2H_4 \cdot 2\,PF_3$ [15, 16], und $B_2H_4 \cdot 2\,PF_2N(CH_3)_2$ [56]).

Auch deuten neuere massenspektroskopische Untersuchungen der Diboran(6)-Pyrolyse [21] nicht auf die Reaktionskette nach Gleichung (9), sondern auf einen radikalischen Mechanismus der Bildung von Diboran(4) nach der Summengleicung: $B_2H_6 \longrightarrow H_2 + B_2H_4 \longrightarrow$ Folgeprodukte.

Bei der Umsetzung von B_2H_6 mit $NaBD_4$ in Monoglyme ($CH_3OC_2H_4OCH_3$) bildet sich zuerst das Donoraddukt Anm.

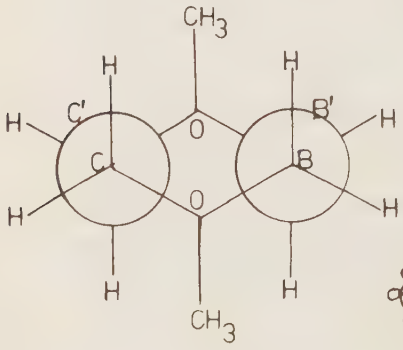


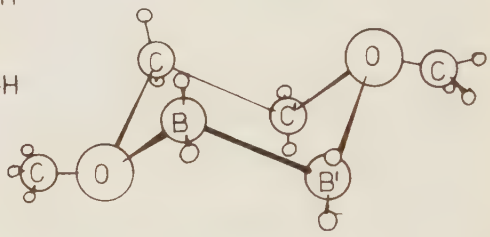
Anm. Ähnlich bildet sich beim Einleiten von BF_3 in Monoglyme bei 0° kristallines Monoglyme$\cdot 2\,BF_3$, das im Hochvakuum zu farblosen, quadratischen Täfelchen sublimiert werden kann. Zers.-P. 100° unter Braunfärbung.

und daraus durch H_2-Eliminierung $B_2H_4 \cdot 2$ Donor :

$$CH_3OCH_2CH_2OCH_3 \rightleftharpoons H_2 + B_2H_4 \cdot CH_3OCH_2CH_2OCH_3 \quad (13)$$
$$\downarrow BH_3 \quad \downarrow BH_3$$

Für das Diboran(4)-Donoraddukt kommt nach (1", 2", 3", S.5) nur eine OOI2-Stuktur in Frage:





Gleichung (13) ist reversibel [98, 101], der Wasserstoff konkurriert mit dem BD_4^- um das Diboran(4)-Donoraddukt:

$$B_2H_4 \cdot 2 \text{ Donor} + BD_4^- \longrightarrow B_3H_4D_4^- + 2 \text{ Donor} \quad (14)$$

Welcher Mechanismus auch immer für die Bildung des B_3-Gerüsts zutrifft, der nach Gleichung (11) über ein $B_3H_{10}^-$ als Zwischenstufe oder der nach Gleichung (13, 14) über $B_2H_4 \cdot 2$ Donor, stets erscheinen Substituenten vollständig im B_3-Anion, wenn sie durch die Monoboran-Anionen eingeführt werden (und vorausgesetzt, die Diborankomponente ist nicht ein stärkerer Hydridion-Akzeptor).

Auch die Bildung von $B_2H_6^{--}$, BH_4^- und $B_3H_8^-$ bei der Umsetzung von Natriumamalgam mit Diboran(6) [94] (und in Äther [40]) läßt sich durch die Annahme des Zwischenstoffs B_2H_4 zwanglos erklären:

$$2\ Na + B_2H_6 \longrightarrow Na_2B_2H_6 \rightleftharpoons 2\ NaH + (B_2H_4)$$

$$2\ NaH + B_2H_6 \longrightarrow 2\ NaBH_4$$

$$NaBH_4 + B_2H_4 \longrightarrow NaB_3H_8$$

A. STOCK [95] konnte nur einen Teil des Reaktionsproduktes sublimieren, die größere Menge zerfiel bei der angewandten Sublimationstemperatur > 190°. Bei dieser Temperatur ist zwar $NaBH_4$ noch stabil, NaB_3H_8 dagegen wandelt sich um in $Na_2B_9H_9$ und $Na_2B_{11}H_{11}$ [46]. Dafür spricht auch die Rotfärbung seines Pyrolyseprodukts mit Salpetersäure [92].

Das im Versuch (17) gewonnene $NaB_3H_4D_4$ wurde durch Umsetzung mit Tl^+, $(C_6H_5)_3Se^+$, $(C_6H_5)_4P^+$ und $(C_6H_5)_4As^+$-Ionen und Bildung schwerlöslicher Salze charakterisiert. (Versuch 18 - 21), Tab. II.

2.4. Darstellung und NMR-Spektren der deuteriumhaltigen Anionen $B_3H_7D^-$, $B_3H_4D_3(C_6H_5)^-$ und $B_3D_8^-$.

Durch Wahl verschiedener Komponenten an substituiertem BH_4^- und an substituiertem B_2H_6 wurde versucht, den in den Gleichungen (13) und (14) postulierten Bildungsmechanismus des B_3-Skeletts zu verifizieren. Außerdem versprachen die ^1H- und ^{11}B-NMR-Spektren Aufschlüsse hinsichtlich der Bindungsverhältnisse zu liefern.

2.4.1. Die Darstellung von Lithiumheptahydromonodeuterotriborat(1-) [37, 70], LiB_3H_7D wurde in einer Eintopfsynthese versucht: 63mMol LiD reagierten mit 85mMol

Tabelle II.

Verbindung	Versuch	Ausbeute	Mol.-gew.	analytische Daten berechnet	analytische Daten gefunden	Zers.-P.
$Tl[B_3H_4D_4$	18	30%	248.9	Tl 82.10	Tl 81.92	110°
$(C_6H_5)_3Se[B_3H_4D_4$	19	80%	354.7	C 60.95 H 6.67 B 9.15	C 58.27 H 6.80 B 9.98	115°
$(C_6H_5)_4P[B_3H_4D_4$	20	80%	383.9	C 75.08 H 7.45 B 8.45	C 74.00 H 7.43 B 8.55	252°
$(C_6H_5)_4As[B_3H_4D_4$	21	70%	427.9	C 67.37 H 6.70 B 7.59	C 67.48 H 6.77 B 7.20	228°

Tabelle III.

$Tl[B_3H_7D$	23	30%	245.9	Tl 83.11	Tl 82.33	107°
$(C_6H_5)_4P[B_3H_7D$	25	30%	380.9	C 75.67 H 7.44 B 8.52	C 74.18 H 7.43 B 8.33	254°
$(C_6H_5)_4As[B_3H_7D$	24	40%	424.9	C 67.85 H 6.67 B 7.64	C 66.83 H 6.75 B 7.63	256°

Tabelle IV.

$Tl[B_3D_8$	27	45%	253.0	Tl 80.80	Tl 80.23	175°
$(C_6H_5)_3Se[B_3D_8$	29	85%	358.8	C 60.25 H 6.66 B 9.04	C 61.17 H 6.77 B 7.49	135°
$(C_6H_5)_4P[B_3D_8$	30	71%	387.9	C 74.31 H 7.45 B 8.37	C 74.37 H 7.70 B 8.29	250°
$(C_6H_5)_4As[B_3D_8$	28	70%	431.9	C 66.51 H 6.69 B 7.52	C 65.42 H 6.73 B 6.92	245°

D wurde auf H umgerechnet

in 10ml Monoglyme zuerst zu $LiBH_3D$ und dann weiter zu $Li_2B_3D_7$, Versuch 22. Die vermeintliche Arbeitseinsparung erwies sich als zweischneidig: Das entstandene Gasgemisch enthielt 82% H und 18% D, entspricht damit nicht unbedingt dem vorgeschlagenen Konzept, bei dem kein D im Gas enthalten sein dürfte. Wahrscheinlich läßt sich der D-Gehalt im Gas auf den hohen, über die Stöchiometrie hinausgehenden Überschuß an eingesetztem, grob-kristallinem Lithiumdeuterid zurückführen. Die dadurch bedingte lange Reaktionszeit von 5 Tagen begünstigte einen nachträglichen Isotopenaustausch. Eigenschaften einiger Salze siehe Tab. III .

2.4.2. 51mMol Hexadeuterodiboran(6), das nach massenspektroskopischen Messungen mindestens 99.7% Deuterium enthielt, wurden mit 48mMol 98 proz. $NaBD_4$ in 20ml Monoglyme zu NaB_3D_8 umgesetzt. (Versuch 26). Durch Metathese wurden daraus weitere Oktadeuterotriborate(1-) gewonnen. (Versuche 27-30), Tab. IV .

2.4.3. Einführung eines Phenylsubstituenten in das $B_3H_8^-$.

Verglichen mit dem die Stabilität nur geringfügig beeinflussenden Ersatzes von H durch D im Oktahydrotriborat(1-) sollten sich die Eigenschaften durch Substitution von H durch Phenylgruppen drastisch ändern.

Die Minima der Hydrolyseempfindlichkeit des phenylsubstituierten Tetrahydroborats(1-) $[BH_{4-x}(C_6H_5)_x]^-$ liegen an den Endpunkten der Reihe bei x = 0 und x = 4 [104, 113].

Ähnlich erwiesen sich das 1-Phenyl-tetrahydrotrideuterotriborat(1-) und ein 1,1-Diphenyl-hexahydrotriborat(1-) in protonischen Lösungsmitteln (auch bei $p_H > 8$) als nicht hydrolysebeständig: keine analysenreinen Salze konnten erhalten werden. Eine Prüfung der IR-Spektren gab dennoch überzeugende Hinweise auf ihre Existenz.

Durch Einsatz substituierter Hydroborate $BH_{2+x}R_{2-x}^-$ kann der Rest R in das B_3-Gerüst eingebaut werden:

$$BD_3(C_6H_5)^- + B_2H_4 \cdot C_4H_{10}O_2 \longrightarrow B_3H_4D_3(C_6H_5)^- + C_4H_{10}O_2 \quad (15)$$

$LiBD_3(C_6H_5)$ bildet sich durch Addition von B_2D_6 an LiC_6H_5 in Diäthyläther und ist durch Abpumpen des Lösungsmittels rein erhältlich. Nach 20stündigem Erwärmen von 64,3 mMol $LiBD_3(C_6H_5)$ in 25 ml Monoglyme mit 64,3 mMol B_2H_6 im Autoklaven war der Druck von anfänglich 7 auf 15 at angestiegen (Versuch 31). Das dabei entstandene Gasgemisch enthielt 89% H und 11% D. Der flüssige Autoklaveninhalt konnte auch durch mehrtägiges Abpumpen nicht vom Lösungsmittel befreit werden und blieb als zähflüssige, schwach gelbliche Masse zurück. Eigenschaften: in Benzol löslich, mit Eiswasser tritt schnell teilweise Zersetzung ein, gibt mit $(CH_3)_4N^+$, $(C_6H_5)_4As^+$ und Tl^+ Niederschläge, die sich aus gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht ohne Zersetzung umkristallisieren lassen.

2.4.4. Kernmagnetische Resonanz

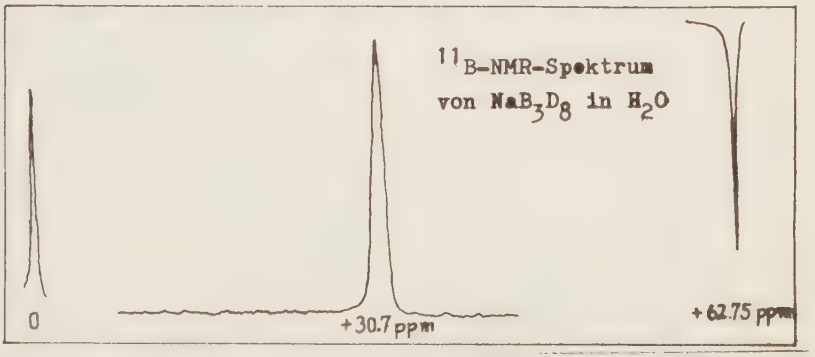
Die zur NMR-spektroskopischen Untersuchung benötigten

Lösungen in H_2O bzw. in D_2O wurden nach Gleichung (6) gewonnen. 200-300mMol des entsprechenden Thalliumsalzes wurden mit 5-10% Überschuß an NaJ in 2ml Lösungsmittel unter Eiskühlung durchgemischt und das rein gelbe TlJ abzentrifugiert. Auswaschen des Niederschlags mit verd. NaJ-Lösung und Trocknung im Exsikkator lieferte gleichzeitig die Analysenwerte für Thallium.

2.4.4.1. NaB_3D_8

^{1}H-NMR-Spektrum: Die Lösung von NaB_3D_8 liefert kein Signal, auch nicht nach zweimonatigem Stehen der Probe bei Raumtemperatur (kein H-D-Austausch).

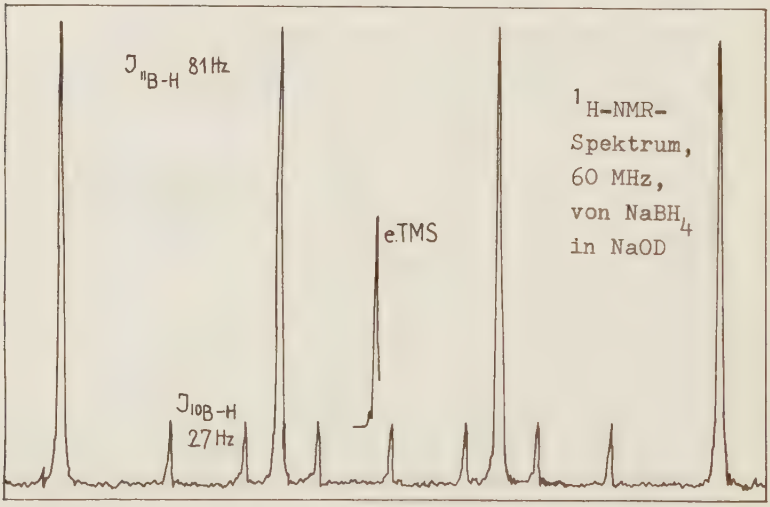
^{11}B-NMR-Spektrum: Die Lösung von NaB_3D_8 in H_2O zeigt ein einziges scharfes Signal bei +30ppm ($BF_3 \cdot OEt_2$ ext. Standard).



Überzeugender kann die Gleichwertigkeit der 3 Boratome nicht demonstriert werden !

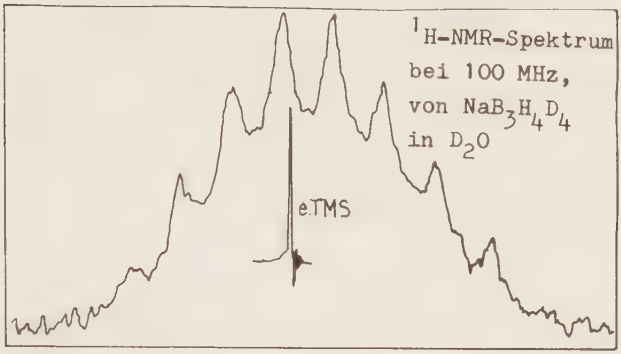
In ^{11}B-NMR-Spektren von NaB_3H_8 in Äther [84] bzw. von $(CH_3)_4N\,B_3H_8$ in Dimethylformamid/Aceton [58] beträgt die chemische Verschiebung δ = 30.2ppm . Die angeführten ^{1}H-NMR- und ^{11}B-NMR-Spektren des $B_3H_8^-$-Anions müssen immer noch als nicht befriedigend bezeichnet werden, vergleicht man sie mit denen, die in 3-4m D_2O-Lösung aufgenommen wurden [67], ähnlich eindrucksvoll wie diejenigen auf S. 27, 28 und 29.

dabei wurden im ^{1}H-NMR-Spektrum alle 10 Linien des erwarteten Dezetts und im ^{11}B-NMR-Spektrum alle 9 Linien des postulierten Nonetts aufgelöst. Im Gegensatz zur beobachteten Aufspaltung der Wasserstoffe im ^{1}H-NMR-Spektrum von $NaBH_4$ in 7 Linien, die von der Kopplung mit einem ^{10}B-Kern herrührt, konnte ein ähnliches Verhalten der ^{10}B-Kerne im Oktahydrotriborat(1-), das zur Aufspaltung in 19 äquidistante Linien führen sollte, nicht beobachtet werden, weil sich einerseits die Anteile von $^{10}B_3H_8^-$: $^{11}B_3H_8^-$ wie 1 : 80 verhalten, andrerseits eine ^{10}B-^{11}B-Spinkopplung nach wie vor nicht restlos gesichert ist [66].

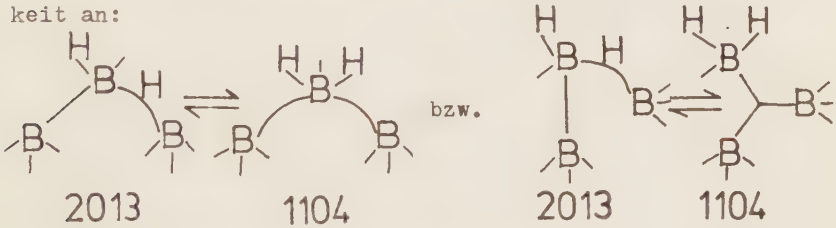


2.4.4.2. $NaB_3H_4D_4$:

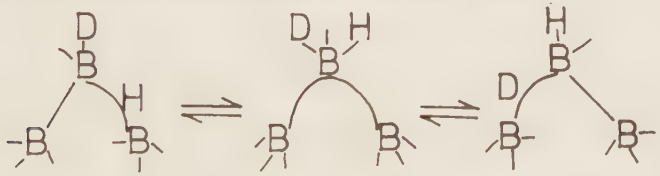
^{1}H-NMR-Spektrum: 1 breites Signal bei $\tau \doteq$ 10.2ppm, in (theor.) 10 äquidistante Linien ($J_{H-^{11}B}$ = 32.7 Hz) aufgespalten. Die Höhen der 8 deutlich erkennbaren Peaks stehen im Verhältnis von 2.7 : 6 : 10.4 : 13.2 : 13 : 11.3 : 6.6 : 3.1 (theor. 3 : 6 : 10 : 12 : 12 : 10 : 6 : 3).



Das Molekül verhält sich so, als ob es die vier Deuteriumatome nicht "sähe", die vier Protonen dagegen nehmen alle acht Positionen völlig gleichmäßig und statistisch ein. W.N.LIPSCOMB [54] gibt für $B_3H_8^-$ folgende Tautomeriemöglichkeit an:

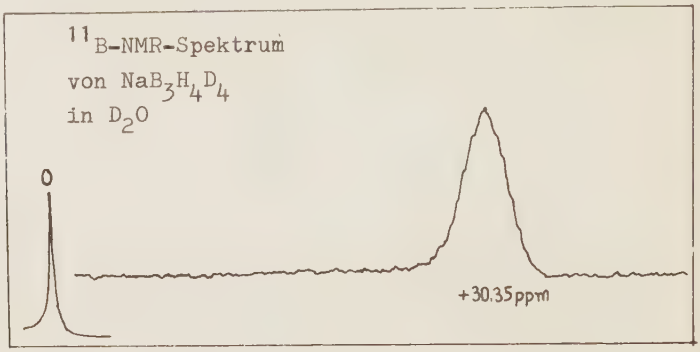


im Falle des $B_3H_4D_4^-$ zusätzlich H-D-Tautomerie:



Ein Austausch H-D mit dem Lösungsmittel konnte innerhalb von zwei Monaten bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. ^{11}B-NMR : Ein breites Signal bei τ+ 30.35 ppm (gegen $BF_3 \cdot OEt_2$ als Standard), eine Aufspaltung in ein ungeradzahliges Multiplett kann erahnt werden. Eine sechs Monate

alte Probe in D_2O zeigte zusätzlich ein schwaches Signal bei δ = - 15 ppm (kann einer Boratspezies zugeordnet werden).

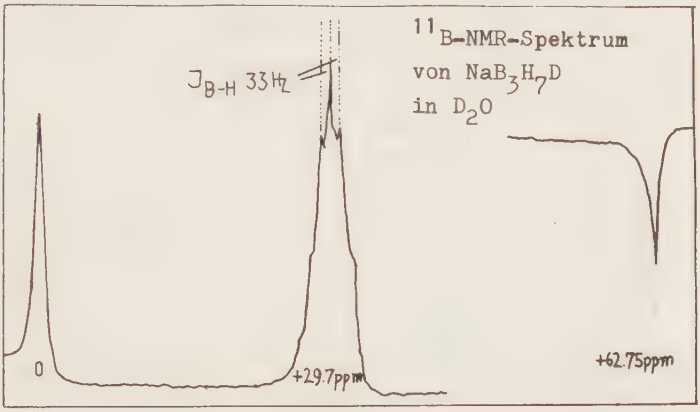


2.4.4.3. NaB_3H_7D

^{1}H-NMR-Spektrum: Das Resonanzsignal bei τ = 10.3 ppm ist in 10 Linien aufgespalten (J_{H-B} 33 Hz) und unterscheidet sich nicht von dem des $B_3H_8^-$.

^{11}B-NMR-Spektrum: ein Signal bei δ = +29.7 ppm, sieben Linien mit J_{H-B} 33 Hz sind zu erkennen. Ein Trend der Verschiebung des Signals zu niederem Feld mit abnehmendem Deuterium-

gehalt ($B_3D_8^-$ δ= 30.7, $B_3H_4D_4^-$ δ= 30.35, $B_3H_7D^-$ δ= 29.7) kann durch Messfehler vorgetäuscht sein (Verwendung externen Standards).



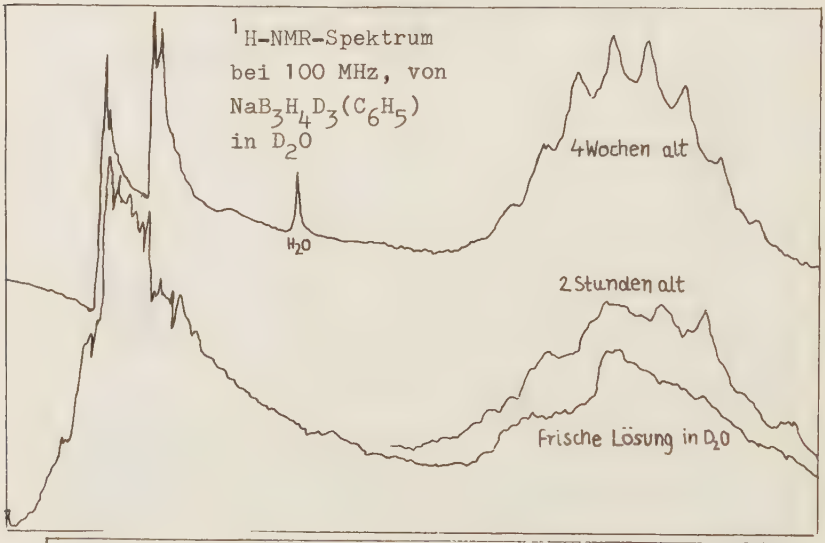
2.4.4.4. $NaB_3H_4D_3(C_6H_5)$

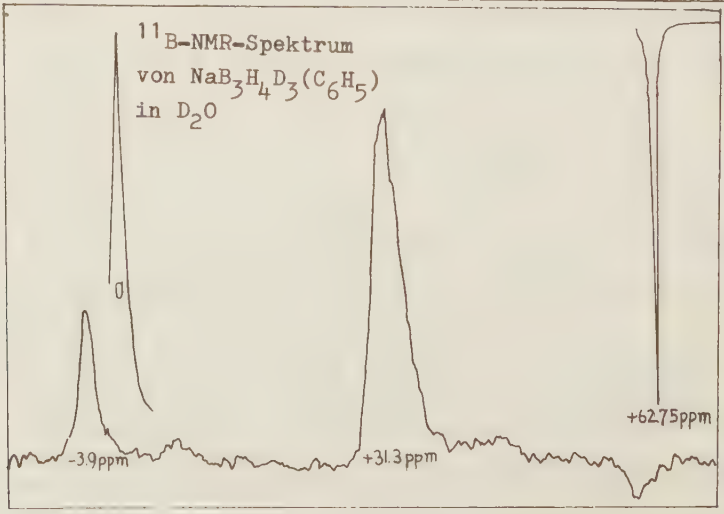
Das Rohprodukt (Versuch 31) ist selbst nach dreitägigem Abpumpen an der HV-Apparatur noch so flüssig, daß ein NMR-Röhrchen damit gefüllt werden kann. Deutlich zu erkennen sind der Phenylgruppe zuzuordnende Signale bei τ = 2,8 und 3.5, ein großer Peak bei $\tau \approx 6.9$ (Monoglyme), vier Signale einer B_1-(H)-Spezies (J = 80 Hz, τ = 10.8), dazwischen mehrere im Rauschuntergrund nicht sicher auszumachende Signale. (Weder $NaBH_4$ noch NaB_3H_8 geben in Monoglymelösung sicher interpretierbare ^{1}H-NMR-Spektren.)

Verfolgt man die zeitliche Veränderung des ^{1}H-NMR-Spektrums von $NaB_3H_4D_3(C_6H_5)$ in D_2O (aus der nicht umkristallisierten Thalliumverbindung bereitet), so kann man den hydrolytischen Zerfall in $B_3H_4D_4^-$ (aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum) und C_6H_5OD (nachgewiesen) summarisch wie folgt formulieren:

$$B_3H_4D_3(C_6H_5)^- + D_2O \longrightarrow B_3H_4D_4^- + C_6H_5OD \qquad (16)$$

Für einen radikalischen Mechanismus spricht die anfangs beobachtete Anwesenheit einer paramagnetischen Substanz, die die B-H-Spinkopplung stark dämpft [58].





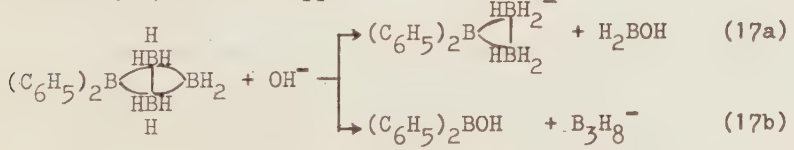
^{11}B-NMR-Spektrum: 2 Signale bei δ = -3.9ppm und +31.3ppm. Während der eine Peak bei -3.9 ppm von einem mit einer Phenylgruppe verbundenen Boratom herrühren mag ($NaB(C_6H_5)_4$ δ = -2 ppm), kann der zweite dem Triborat zugeordnet werden.

2.5. Abbau von Tetraboran

Zur Synthese von Derivaten des Oktahydrotriborat(1-)-Ions sind prinzipiell drei Wege beschreitbar:

1. Die zum Aufbau des B_3-Gerüsts notwendigen niedrigeren Borwasserstoffe enthalten die Substituenten, wobei wiederum drei Fälle unterschieden werden können : a) Die Hydroborat-Komponente trägt die einzubauende Gruppe (z.B. BD_4^-, $BH_3(C_6H_5)^-$ etc.). b) Substituiertes Diboran(6) bzw. Diboran(4) führt den gewünschten Rest ein (z.B. B_2D_6). c) Eine Kombination von a) und b) führt zum Derivat (z.B. zu $B_3D_8^-$).

2. Beim Abbau von höheren Borwasserstoffen in basischem Medium ist $B_3H_8^-$ zumindest ein abfangbares Zwischenprodukt: a) Tetraboran(10) kann mit der Base $[Donor]^-$ zu $[B_3H_7 \cdot Donor]^-$ abgebaut werden ($Donor^- = CN^-$ [4]). b) Substituiertes Tetraboran(10) behält beim Abbau zum Triborat(1-) seine Gruppen:



2. Im Oktahydrotriborat(1-) werden H-Atome substituiert, indem man in Donorlösungsmitteln dem $B_3H_8^-$ ein Hydridion entreisst und anschließend den Neutraldonor im gebildeten B_3H_7·Donor durch einen negativ geladenen verdrängt.

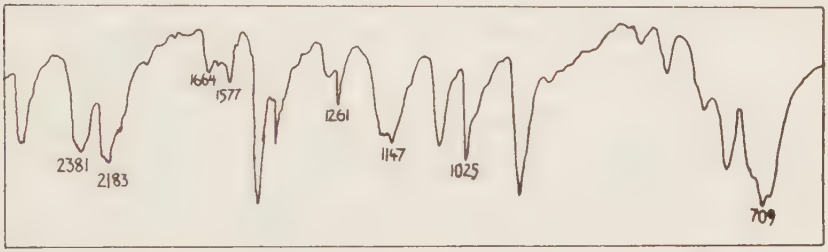
Die von D.F.GAINES [23] gefundene Methode der "boron insertion"– auch eine der beliebten Kochsalzsynthesen – erlaubt die Darstellung substituierter Tetraborane analog Gleichung (18):

$$(CH_3)_2BCl + NaB_3H_8 \longrightarrow NaCl + (CH_3)_2B_4H_8 \qquad (18)$$

Erwartungsgemäß zeichnet sich diese Verbindungsklasse nicht durch besondere thermische Stabilität aus. Deshalb wurde auch kein Versuch unternommen, das in Versuch (35) intermediär gebildete 2,2-Diphenyltetraboran(10) zu isolieren; die Reaktionslösung wurde mit 5n NaOH durchgeschüttelt, und die wäßrige Phase mit Tetramethylammoniumchlorid bzw. mit Tetraphenylarsoniumchlorid versetzt. Die ausgefallenen Niederschläge konnten nicht ohne Zersetzung umkristallisiert werden. (siehe auch 2.4.3.)

Streicht man aus dem IR-Spektrum von $(C_6H_5)_4As$-$B_3H_6(C_6H_5)_2$ alle dem Kation $(C_6H_5)_4As^+$ zukommenden Banden und vergleicht den Rest mit den IR-Spektren von $(CH_3)_4NB_3H_6(C_6H_5)_2$ und $(CH_3)_4NOB(C_6H_5)_2$, so kann man feststellen, daß nur die Arsoniumverbindung mit $OB(C_6H_5)_2^-$ verunreinigt ist: die drei stärksten Banden im Tetramethylammoniumdiphenylborat bei 1294/cm, 1271/cm und 1244/cm sind auch im Spektrum des $(C_6H_5)_4AsB_3H_6(C_6H_5)_2$ zu finden, allerdings wesentlich schwächer, nicht aber

in dem des $(CH_3)_4NB_3H_6(C_6H_5)_2$. (Eine Probe des Tetramethylammoniumdiphenylborats wurde aus einer Lösung von $(C_6H_5)_2BOB(C_6H_5)_2$ in 5n NaOH, Behandlung mit Aktivkohle und Versetzen mit festem $(CH_3)_4NCl$ bis zur Sättigung als langsam sich abscheidender, spärlicher Niederschlag gewonnen; unter den Reaktionsbedingungen von Versuch (35) dagegen kann es nicht erhalten werden.)



KBr-Pressling von $(CH_3)_4N[B_3H_6(C_6H_5)_2$

Gemeinsame Banden vergleichbarer Intensität finden sich im $(CH_3)_4N^+$- und im $(C_6H_5)_4As[B_3H_6(C_6H_5)_2$ bei folgenden Wellenzahlen: 2381-2410 vs, 2114-2183 vs, 1664-1672 m-s, 1597 m -1577 sh,1282 m,br -1261 m,sh, 1160-1161 s, 1147 s, 997 s,sh, 971 w,sh, 706-709 vs.(Abkürz. siehe S. 54).

Während sich im $B_3H_8^-$ die Intensitäten von B-H-Valenzschwingung zu B-H-B-Brücke angenähert wie 5:1 verhalten, findet man im $B_3H_6(C_6H_5)_2^-$ ein Verhältnis von 1:1. Die B-H-Valenzschwingung wird schwächer, weil nur mehr 2/3 B-H-Bindungen vorhanden sind, die B-H-B-Brücke wird in dem weniger symmetrischen Molekül (C_{2v} im ABMSschen Formelbild, C_{3h} für $B_3H_8^-$) natürlich intensiver absorbieren.

Für den Angriff der Base OH^- in Gleichung (17a) am

Boratom 4 und nicht am Boratom 2 gibt es zwei Gründe: 1) B_4 ist stärker sauer sauer (elektronenärmer) als B_2, an dem die Phenylgruppen sitzen, 2) B_2 ist sterisch besser abgeschirmt.

2.6. Umsetzungen von Verbindungen der 3. Hauptgruppe mit Boranen.

In der neueren Literatur häufen sich die Mitteilungen über den erfolgreichen Einbau von Heteroatomen in Boran- und Carborangerüste. Dabei bildet das Heteroatom in vielen Fällen den "Deckel" auf dem Boran"korb". N.N.GREENWOOD [30] erhielt bei der Umsetzung von Dekaboran(14) mit Trimethylaminalan das Trimethylammoniumsalz eines Tetterakaidekahydro-ala-hendekaborats(1-); und aus Dekaboran(14) mit Trimethylamingallan ein Hekkaidekahydro-galla-hendekaborat(1-); ersteres als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliches Ätherat, letzteres als selbst gegen 1n HCl beständiges, wasserlösliches Salz. Das 1-Methylderivat des 1-Galla-2,3-dicarba-closo-heptaboran(7) beschreiben R.N. GRIMES und W.J.RADEMAKER [33] als farblose,aus Trimethylgallium und 2,3-Dicarba-nido-hexaboran(8) zugängliche, niedrigschmelzende Kristallmasse, die sogar einen kurzen Aufenthalt an freier Luft übersteht.

In dieser Arbeit wurde versucht, Aluminium und Gallium in Tri- und Tetraboran einzubauen. Um ein borsubstituiertes Oktahydrotriborat(1-) aufzubauen, erscheint ein Vor-

gehen nach 2.5.1.a) bzw. 2.5.2.b) die einfachste Lösung. Die entsprechenden Ausgangsverbindungen wären im ersten Fall Alanate, Gallanate usw., im zweiten Fall Monohalogenalan bzw. -gallan (oder ihre mit organischen Resten bestückten Homologen). Folgende Einschränkung von experimenteller Seite gilt für den zweiten Reaktionsweg: ob symmetrische oder asymmetrische Spaltung, ein Tetraboran mit Heteroatom in Position 2 wird immer in das Heteroatom und einen $[B_3]$-Rest, nicht in $[B_1]$ und $[B_2\text{Heteroatom}]$ zerlegt werden [67].

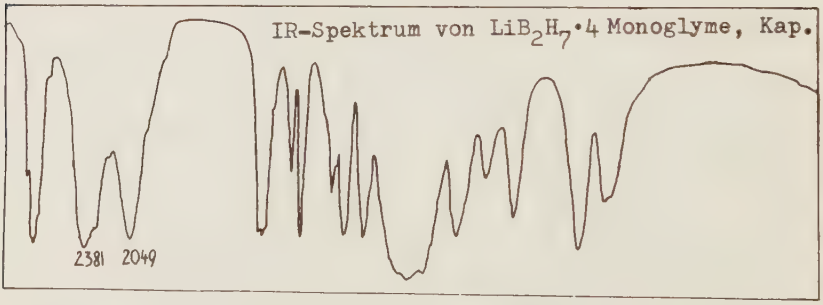
Beim Vergleich der Hydridchemie von Bor, Aluminium und Gallium treten mehrere Besonderheiten auf, die die Monotonie der Änderung physikalischer und chemischer Eigenschaften durchbrechen, und die das Gallium dem Bor näher verwandt erscheinen lassen; beispielsweise der mehr hydridische Charakter des aluminiumgebundenen Wasserstoffs und damit verbunden die wesentlich ausgeprägtere Hydrolyseempfindlichkeit (bedingt durch die geringere Elektronegativität des Al : 1.47 Pauling-Einheiten, Ga 1.82, B 2.01) und die etwas größere Tendenz des Aluminiums, die Koordinationssphäre zu erhöhen (nur hochpolymere donorfreie Alane $(AlH_3)_x$ bzw. $AlH_3 \cdot 2\ NMe_3$, aber wahrscheinlich ein niederpolymeres Gallan $(GaH_3)_x$ [31], auch monomere Alkyle von B und Ga, dimere von Al). Andererseits wird erfolgreiches Arbeiten mit Galliumhydriden durch ihre Temperaturlabilität sehr erschwert.

2.6.1. Umsetzung von Diboran(6) mit Tetrahydrogallat(1-).

Läßt man B_2H_6 auf $LiGaH_4$ in Monoglyme bei Temperaturen unter 0° einwirken, (Versuch 37), so erhält man bei der Aufarbeitung $LiB_2H_7 \cdot 4$ Monoglyme in großen, farblosen, zerfließlichen Kristallen:

$$LiGaH_4 + B_2H_6 \xrightarrow[0^\circ]{C_4H_{10}O_2} LiB_2H_7 \cdot 4C_4H_{10}O_2 + \langle GaH_3 \rangle \quad (19)$$

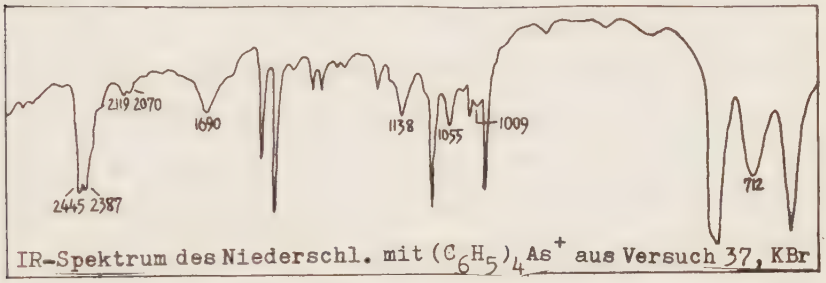
Primär verdrängt ein Hydridion des GaH_4^- den Donor in $BH_3 \cdot$Donor unter Bildung von BH_4^-, oder, von der anderen Seite betrachtet: BH_3 fungiert als die stärkere Lewissäure. Da der Gesamtdruck und das Molverhältnis B_2H_6/BH_4^- zu klein und die Temperatur zu niedrig waren, bildete sich fast nur $B_2H_7^-$ als stabiles (stand 2 Jahre unter N_2 und gab danach noch das gleiche IR-Spektrum!) Hydroborat.



Im IR-Spektrum ist keine einer Ga-H-Schwingung zuzuordnende Bande zu finden.

Ein interessantes Ergebnis brachte die Untersuchung des Rückstands: mit $(C_6H_5)_4AsCl$ in H_2O konnte in äußerst geringer Menge ein Niederschlag erhalten werden, der alle

dem $B_3H_8^-$ zukommenden Banden und zwei Ga-H-Banden bei 1690/cm (Ga-H-Valenz) und 712/cm (Ga-H-Deform.), charakteristisch für alle Ga-H-Verbindungen [32, 89], enthielt, außerdem eine nicht identifizierte Bande bei 1055/cm.



IR-Spektrum des Niederschl. mit $(C_6H_5)_4As^+$ aus Versuch 37, KBr

Versuche, diese Erscheinung auf die Reaktion von noch unumgesetztem GaH_4^- mit $(C_6H_5)_4As^+$ in H_2O zurückzuführen, scheiterten: Sowohl mit $LiGaH_4$ als auch mit dem stabileren $NaGaH_4$ und $(C_6H_5)_4AsCl$ wurden je nach pH-Wert nur $Ga(OH)_3$, $(C_6H_5)_3As$, $(C_6H_5)_3AsO$ und $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ isoliert.

Temperatur- und Druckerhöhung bei der Umsetzung von $LiGaH_4$ mit B_2H_6 bringen nur eine schnellere Zersetzung zu Galliummetall und Wasserstoff ein. Auch das erst bei 150° sich zersetzende $NaGaH_4$ [114] reagiert mit Diboran in Monoglyme schon bei 40° innerhalb von 24 Stdn. unter Wasser-

stoffentwicklung und Abscheidung der stöchiometrischen Menge Galliummetall.

Deshalb wurde bei Versuch (38) die Temperatur bei 25° belassen und ein größerer Überschuß Diboran eingesetzt. Nach 11 Tagen wurde der Autoklav geöffnet und die klare Lösung vom dunklen Bodensatz abfiltriert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Lösung zeigt ein nicht aufzulösendes "Gebirge" mit einem Maximum bei $\tau \approx 9.3$ppm; wohingegen im ^{11}B-NMR-Spektrum ein Quintett bei δ = +36.6ppm, J_{B-H} = 81Hz auftritt (Intensitäten wie 1.6 : 4.3 : 6 : 4.2 : 1.3; für $NaBH_4$ gilt: $\delta_{(H_2O)}$ = 39ppm, J_{B-H} = 81Hz, Int. wie 1 : 4 : 6 : 4 : 1), und daneben ein intensitätsschwächeres Quadruplett bei δ = +26.4ppm ($J_{H-B} \approx 98$Hz, Int. wie 1 : 3 : 3.2 : < 2),vielleicht BH_3·Donor.

Nach dreiwöchigem Stehen schied sich plötzlich Gallium in schwarzen Flocken ab. Das IR-Spektrum der klaren Lösung zeigt B-H-Banden bei 2381/cm und 2033/cm, eine Ga-H-Deform.-Schwingung bei 704/cm und eine für R_xGaH_{3-x}·Donor typische Bande bei 1931/cm.

Da der bei der Aufnahme des IR-Spektrums benützte Stickstoff offensichtlich nicht den nötigen Anforderungen entsprach (eine zuvor entnommene Probe hielt sich weitere

zwei Wochen), trat schnell teilweise Zersetzung unter Abscheidung weisser und schwarzer Produkte ein. Diese Substanz wurde wie der Rückstand in Versuch (37) mit Tetraphenylphosphoniumchlorid in Wasser umgesetzt. Der in Spuren ausgefallene, farblose Niederschlag zeigte nach dem Trocknen im IR-Spektrum Banden bei 2294/cm, 2232/cm, 1701/cm und bei 721/cm, überlagert mit einer C-H-out-of-plane-Schwingung des $(C_6H_5)_4P^+$, ähnlich wie das Spektrum auf Seite 37 , aber keine dem $B_3H_8^-$ zukommenden Banden.

Zieht man die Bilanz, dann darf man, neben einer neuen Synthese für Lithiumheptahydrodiborat(1-), die Entstehung einer kurzfristig wasserbeständigen anionischen Spezies mit Ga-H- und B-H-Bindungen bei tieferen Temperaturen postulieren.

2.6.2. Über die Umsetzung von Lithiumalanat mit Diboran in Diglyme läßt sich wenig berichten (Versuch 39). Das bei einer stufenweisen Erhöhung der Badtemperatur bis auf 160° erhaltene Produkt war in der Hauptsache farbloses, glasartig polymerisiertes Diglyme, etwas Li, Al und B enthaltend, in wenig Flüssigkeit. Im IR-Spektrum des nach alkalischer Hydrolyse und Zusatz von $(C_6H_5)_4AsCl$ erhaltenen Niederschlags sind B-H-Banden bei 2540/cm und 1145/cm. Eine rationale Formel konnte dem Produkt nicht zugeteilt werden.

Bei einem ähnlichen Versuch explodierte der Autoklav nach dem Einkondensieren von B_2H_6 und Wiederauftauen und beendete so diese Versuchsserie.

2.6.3. Weitere, nicht näher beschriebene Versuche:

Aus $AlH_2J \cdot Et_2O$ [107] und TlB_3H_8 in THF bei -65° unter Stickstoff fällt quantitativ TlJ aus, unter starker Wasserstoffentwicklung scheidet sich fast gleichzeitig Aluminium ab; aus der abfiltrierten Lösung läßt sich das gesamte Bor mit dem Lösungsmittel abziehen, der Rückstand enthält laut IR-Spektrum noch Aluminium, Wasserstoff und Spuren Jod. (IR: starke Banden bei 1629/cm und 1261/cm; $AlH_2J \cdot Et_2O$ 1613/cm).

Bei der Umsetzung von 30 mMol Diäthylaluminiumchlorid in Et_2O mit der stöchiometrischen Menge von NaB_3H_8 ebenfalls in Et_2O bei -50° unter Stickstoff und Rühren fällt kein NaCl aus und die klare Lösung enthält das gesamte Cl^-. Um den Komplex $Na\,[Et_2Al(Cl)B_3H_8] \cdot n\,Et_2O$ zu spalten, wurde die Lösung 18 Stdn. am Rückfluß gekocht, und nachdem sich immer noch kein NaCl abgeschieden hatte, im Autoklav 40 Stdn. auf 110° erhitzt. Dabei bildete sich ein weißer Festkörper, der Na, Cl, Al, B, C und H enthält, aber nicht ohne Zersetzung in NaCl und eine B-Al-H-Verbindung getrennt werden kann. (Versuch 40)

Über die Umsetzung von Et_2AlCl mit TlB_3H_8 siehe [67].

Am Rande sei noch vermerkt, daß bei der Einwirkung von B_2H_6 auf $KReH_4$ (oder K_2ReH_9 ; IR : Re-H-Valenz bei 1821/cm, Re-H-Deform. bei 733/cm) in Monoglyme Rhenium nur in Metallform, nicht in einer Re-B-H-Verbindung isoliert werden konnte.

2.7. Umsetzungen von Oktahydrotriborat(1-) mit Säuren HX.

Durch Einwirkung von Diboran(6) in geeigneten Donorlösungsmitteln auf Anionen mit genügend donoraktiven freien Elektronenpaaren läßt sich eine Reihe von Verbindungen des Typs $[X \cdot BH_3]^-$ darstellen:

$$B_2H_6 + 2\ X^- \longrightarrow 2\ BH_3X^- \qquad (20)$$

$X = H^-$ [85], GeH_3^- [81], F^- [4], CN^- [4], SCN^- [4], NC^- [100], SH^- [43], $C_6H_5^-$ [104].

"Hydroborate" wie $H_3BRe(CO)_5^-$ und $H_3BMn(CO)_5^-$ werden besser unter die entsprechend substituierten Metallcarbonylate gezählt, da in ihnen der gewichtigere Rest $M(CO)_5^-$ überwiegend die negative Ladung trägt [71].

Eine andere Möglichkeit ist die Abspaltung eines Protons aus Boranaddukten:

$$BH_3 \cdot E(CH_3)_2H + NaH \longrightarrow Na\,BH_3 \cdot E(CH_3)_2 + H_2 \qquad (21)$$

$E = N, P$ [4].

Sonderfälle sind die Einwirkung eines Pseudohalogens auf BH_4^-:

$$2\ BH_4^- + X_2 \longrightarrow 2\ BH_3X + H_2 \qquad (22)$$

$X = SeCN$ [97]; bei $X = J$ bildet sich BJ_3 [80] bzw. $[BH_2 \cdot 2\ Donor]^+$ [82],

und die Anlagerung von BH_4^- an eine Doppelbindung ($BH_4^- + CO_2 \longrightarrow H_3BCOOH^-$ [37]) bzw. die Addition von BH_3 an BH_3CO ($\longrightarrow H_3BCONH_2^-$ [14]).

Schließlich führt die Reaktion

$$BH_4^- + HX \rightarrow BH_3X^- + H_2 \qquad (23)$$

$X = N_3$ [105], CN [112]

ebenfalls zu substituierten Hydroboraten.

Für Hydroborate ab 6 Boratomen mit "aromatischem" Charakter (weitgehende Delokalisation der das Borgerüst zusammenhaltenden Elektronen) drängt sich mehr und mehr die elektrophile Substitution der Wasserstoffatome durch Reagenzien wie beispielsweise Halogene, NH_2^+ (in Form von Hydroxylamin-O-sulfonsäure) oder $COCl^+$ (aus Oxalylchlorid) in den Vordergrund.

Das dem Diboran bzw. dem in Donorlösungsmitteln vorliegenden BH_3·Donor entsprechende Triboran(7)-Ätherat kann genauso wie ersteres aus dem um ein Hydridion reicheren Boranatanion durch Hydridabstraktion gewonnen werden, ist aber vergleichsweise weniger flüchtig und wesentlich instabiler und kann nicht so einfach wie Diboran aufbewahrt werden.

Nach Gleichung (21) müßte sich analog aus $B_3H_7NH_3$ [48] und NaH ein $NaB_3H_7NH_2$ darstellen lassen. Vorversuche scheiterten daran, daß das erhaltene $B_3H_7NH_3$ nicht unzersetzt gereinigt werden konnte.

Gleichung (22) scheint auf einen einzigen Sonderfall beschränkt zu sein.

Nicht unerwähnt bleiben darf die interessante Abbaureaktion des Tetraboran(10) mit NaCN [4], die zu NaH_3BCNBH_3 und NaB_3H_7CN führt.

Der einfachste Weg zur Synthese von $B_3H_7X^-$ scheint die Umsetzung nach Gleichung (23) zu sein, da die Ausgangsstoffe NaB_3H_8 und HX am leichtesten zugänglich sind. NaB_3H_8 löst sich in Äthern, desgleichen die zur Reaktion vorgesehenen Säuren HCN, HSCN, $HSCSN_3$, HN_3, HOCN, und $HC(CN)_3$. (Dagegen gelang es nicht, die dem KSeCN zugrundeliegende Säure HSeCN selbst bei Temperaturen bis -40^o unter striktem Sauerstoffausschluß darzustellen, geschweige denn durch Umkondensation an der HV-Apparatur zu reinigen.)

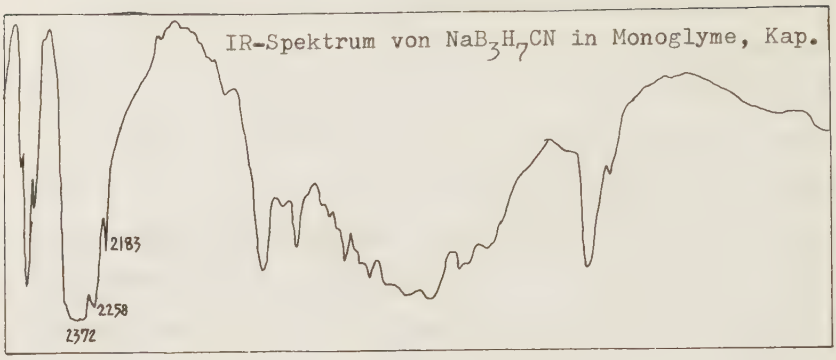
Von den entstehenden substituierten Oktahydrotriboraten(1-), $B_3H_7X^-$, wurde eine gewisse Hydrolysestabilität erwartet. Charakterisierung als schwerlösliche $(C_6H_5)_4As^+$-Salze war daher vorgesehen. Um IR-spektroskopische Vergleiche ziehen zu können, wurden auch die Tetraphenylarsoniumsalze der Säuren dargestellt.

2.7.1. Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat(1-) mit Blausäure. (Versuch 41)

Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn man auf frisch bereitetes NaB_3H_8 (Versuch 1) in einer Falle der HV-Apparatur zusätzliches Monoglyme und HCN kondensiert und nach dem Auftauen einige Tage rühren läßt, bis die berechnete Menge Wasserstoff sich nach Gleichung (24) entwickelt hat:

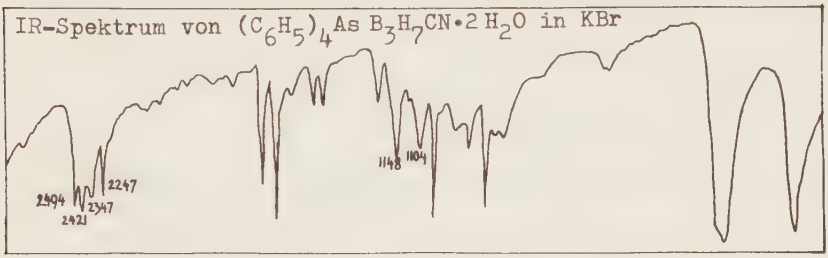
$$NaB_3H_8 + HCN \xrightarrow[R.temp.]{Monoglyme} NaB_3H_7CN + H_2 \qquad (24)$$

Im IR-Spektrum des entstandenen NaB_3H_7CN findet man die CN-Bande bei 2183/cm.



Löst man das Reaktionsprodukt nach Abpumpen des überschüssigen Lösungsmittel in Wasser und versucht, mit Oniumsalzen die entsprechenden Cyanoheptahydrotriborate(1-) auszufällen, so kristallisieren die sich ölig abscheidenden Produkte nur im Fall des $(C_6H_5)_4As[B_3H_7CN$ und unter Anwendung der bekannten Kniffe (Reiben, Kratzen und Temperaturschock) aus. Das nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser erhaltene Salz entspricht der Formel $(C_6H_5)_4As\,B_3H_7CN \cdot 2\,H_2O$. Das in diesem Fall beobachtete Auftreten von Kristallwasser wird durch die Analyse und den niedrigen Festpunkt von 107° erhärtet. Außerdem weist auch ein Versuch , aus $NaB(C_6H_5)_4$ und $(C_6H_5)_4As\,B_3H_7CN$ in D_2O metathetisch noch schwerer lösliches $(C_6H_5)_4As\,B(C_6H_5)_4$ und eine Lösung von NaB_3H_7CN zu erhalten, daraufhin: allein der Austausch von Kristall-H_2O mit D_2O konnte festgestellt werden. Anm.

Anm. $(C_6H_5)_4As\,BH_3CN$ (423.1) Ber. C 70.97 H 5.48 N 3.31
Gef. C 71.40 H 5.37 N 3.31
lange,nadelförmige Kristalle aus $(C_6H_5)_4As\,Cl$ und $LiBH_3CN$, enthält kein Kristallwasser und schmilzt bei 245°. IR: B-H-Valenz 2299/cm, C≡N 2165/cm, B-H-Deform. 1117 und 1130/cm.



Während aus Lösungen von $LiBH_3CN$ in Wasser mit Tl^+-Ionen mäßig schwerlösliches $TlBH_3CN$ leicht zugänglich ist, gelang es nicht, das entsprechende TlB_3H_7CN analysenrein zu gewinnen. ($TlBH_3CN$ ist eine bei höheren Temperaturen brisant zerfallende Substanz, die bei 177° schmilzt und bei noch höherer Temperatur explodiert. Beim Versuch einer C-H-Analyse zerschmetterten 4mg das Verbrennungsrohr.)

NMR-Spektren: Allem Anschein nach hat die Substitution mehrerer Wasserstoffatome im $B_3H_8^-$ keinen tiefergehenden Einfluß auf die Symmetrie des Moleküls: Nicht die absolute Zahl der Wasserstoffatome scheint entscheidend zu sein, sondern die Zahl der einnehmbaren Positionen. So war das ^{1}H-NMR-Spektrum von NaB_3H_7CN völlig identisch mit dem von NaB_3H_8. Für ein nur H-Brücken enthaltendes $B_3H_8^-$-Modell wie das von PHILLIPS et al. (Seite 7) mit Resten wie C_6H_5- oder CN- in Brückenposition fehlt jede chemische Evidenz.

2.7.2. Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat(1-) mit Rhodanwasserstoffsäure.

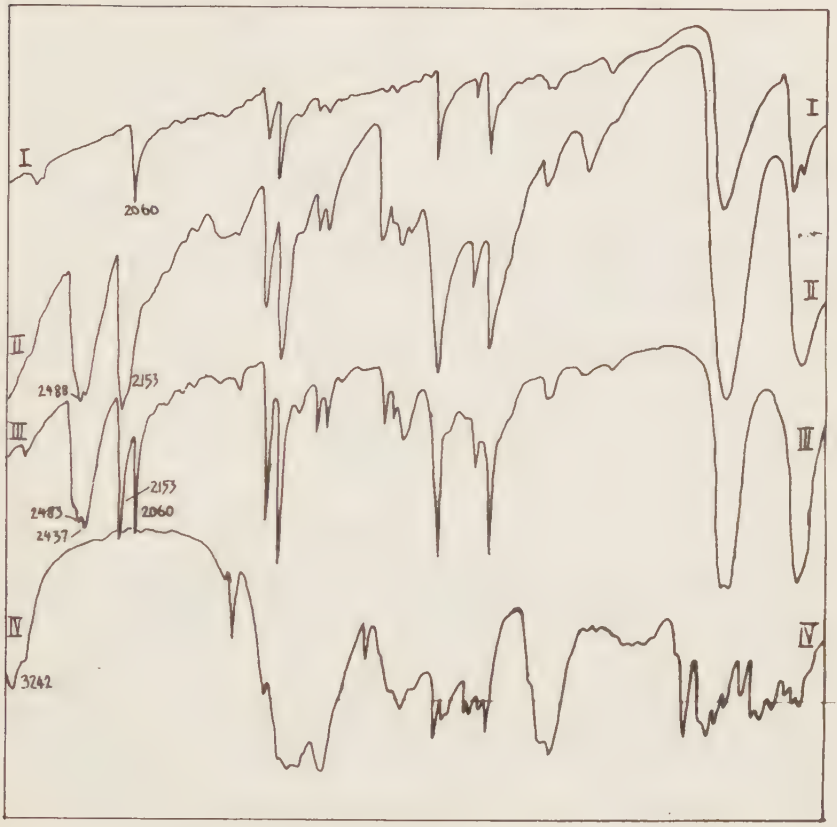
Bei der Reaktion zwischen $LiBH_4$ und HCN wird selbst bei 100° nur ein einziges Hydridion durch Cyanid substituiert[112].

Steigt die Säurestärke von HX an, werden alle 4 Wasserstoffatome durch die Reste X ersetzt [105], z.B. $B(N_3)_4^-$. HSCN nimmt eine Mittelstellung ein: sowohl BH_3SCN^- [45] als auch $BH(SCN)_3^-$ [44] sind bekannt.

Wenn auch allgemein Schwefelverbindungen mit Boranen zu labileren Addukten zusammentreten als die entsprechenden Amine, könnte doch auch, ähnlich wie bei der Reaktion von HCN mit BH_4^- bei tiefer Temperatur, wobei 4/5 BH_3CN^- und 1/5 BH_3NC^- entsteht, welches sich erst bei Energiezufuhr zum BH_3CN^- isomerisiert [100], bei der Reaktion von $B_3H_8^-$ mit HSCN $B_3H_7SCN^-$ und $B_3H_7NCS^-$ entstehen.

Bei der Umsetzung von 2.5mMol NaB_3H_8 mit 2.5mMol HSCN in Äther bei 0^o entwickelten sich 2.8mMol Wasserstoff. (Versuch 42). Aus der fast klaren, schwach gelblichen Lösung wurde im Hochvakuum das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein gelbliches Öl zurückblieb, das sich in D_2O unter mäßiger Gasentwicklung löste. Im ^{11}B-NMR-Spektrum sind starke Peaks bei δ = +14.1ppm, +17.8ppm und ein breites Signal bei +30.7ppm; bei längerem Stehen erscheint noch ein Signal bei +25.8ppm. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist keine Struktur auszumachen (nur ein "Gebirge" mit Maxima bei τ = 8.9 und 9.2ppm).

Aus der Lösung von NaB_3H_7SCN in D_2O fiel mit Tetraphenylarsoniumchlorid ein Niederschlag aus. Er wurde gewaschen und getrocknet. Sein IR-Spektrum änderte sich im Verlauf einiger Wochen wie folgt:



Legende: I $(C_6H_5)_4As\,SCN$, KBr
II rohes $(C_6H_5)_4As\,B_3H_7SCN$, KBr
III Gemisch von I und II
IV Zersetzungsprodukte von $(C_6H_5)_4As\,B_3H_7SCN$, KBr

Wie schon beim BH_3CN^- und $B_3H_7CN^-$ tritt auch hier eine "hypsochrome" Verschiebung der an Bor gebundenen (S-)CN-Gruppe (2060/cm ⟶ 2153/cm) auf.

Das Anion $B_3H_7SCN^-$ ist bei Raumtemp. recht wenig stabil: Im Laufe weniger Wochen verschwindet die B-H-valenz-Bande und macht einer starken N-H-Schwingung bei 3242/cm Platz. Ebenso weicht der schwache Borangeruch des rohen NaB_3H_7SCN einem zwischen Senföl und Isonitril liegenden "Odeur".

ei einer intramolekularen Redoxreaktion liefert der Rest $[B_3H_7]$ 16 (oder, bleibt $B_2(OH)_4$ als Endprodukt, 14) Reduktionsäquivalente; SCN^- kann maximal 6 davon aufnehmen ($\longrightarrow HB^- + CH_2N_2$). Vom Rest übernimmt das Kation $(C_6H_5)_4As^+$ 2 weitere Reduktionsäquivalente (Oxidationszahl +5 $\longrightarrow$ $(C_6H_5)_3As$, +3). Abspaltung von molekularem Wasserstoff und/oder Reaktion mit Luftsauerstoff vervollständigen den Abbau des B_3-Gerüsts.

2.7.3. Umsetzung von Oktahydrotriborat(1-) mit Azidodithiokohlensäure.

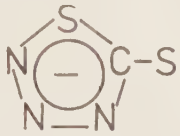
Nach den Reaktionen von NaB_3H_8 mit HCN und HSCN wurde versucht, ein weiteres Pseudohalogenid an das Triboran(7) zu binden.

Versetzt man das Natriumazidodithiocarbonat mit Säuren, so scheidet sich die freie Azidodithiokohlensäure als wenig beständige Substanz ab. 2.5mMol ihrer ätherischen Lösung entwickelten mit 2.5mMol NaB_3H_8 in Äther bei 0^o 3.1mMol Gas. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde ein gelbliches Öl erhalten. Zusatz von Eiswasser löst das Öl unter mäßiger Gasentwicklung auf; mit $(C_6H_5)_4As\,Br$ entsteht eine gelbliche, klebrige, plastische Abscheidung ("Kaugummi"), die sich beim Versuch, sie aus Methanol schonend umzukristallisieren, schnell zersetzt. (Auch $(C_6H_5)_4As\text{-}SCSN_3$, aus $(C_6H_5)_4As\,Br$ und $NaSCSN_3$ als gelblicher Niederschlag erhalten, beantwortet alle Reinigungsversuche mit Zersetzung.) (Versuch 43). Ein ähnliches Verhalten war

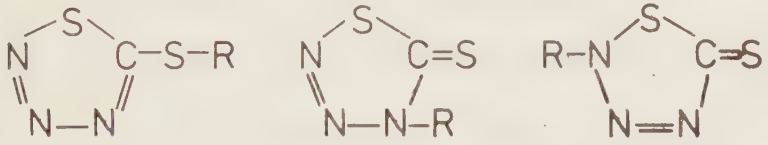
schon beim $(C_6H_5)_4As\,B_3H_7SCN$ beobachtet worden.

Weitere Versuche bestärkten den Verdacht, daß sich das primär gebildete $B_3H_7SCSN_3^-$ rasch in $B_3H_7SCN^-$ und dessen Folgeprodukte umwandelt.

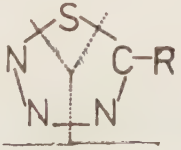
Ester und Amide der Azidodithiokohlensäure werden nach C.N.R.RAO [51, 79] als Abkömmlinge des cyclischen 1,2,3,4-Thiatriazolinmethionats angesehen,



und können in drei Isomeren autreten:

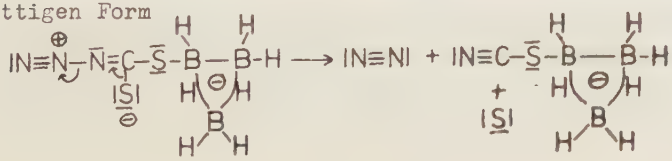


Bei ihrer Zersetzung erfolgt Fragmentierung in N_2, S und RN=C=S.

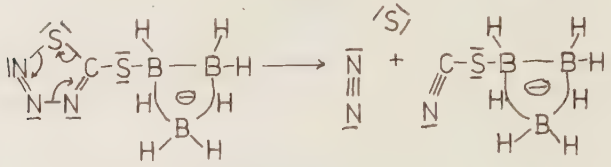


Beim Versuch, ein Azidodiselenocarbonat durch Addition von N_3^- an CSe_2 zu erhalten, trat augenblicklich Abscheidung von Selen und Stickstoffentwicklung ein; aus der Reaktionslösung konnte NaSeCN in guter Ausbeute isoliert werden.

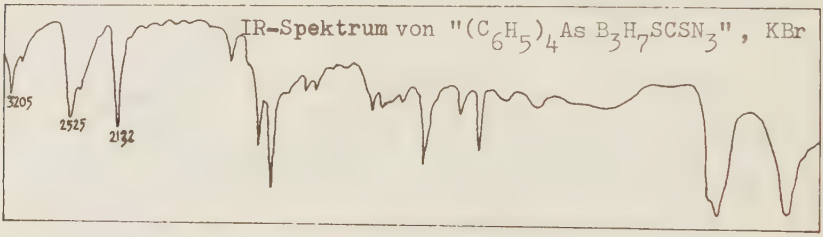
Der Zerfall des $B_3H_7SCSN_3^-$ kann sowohl aus der offenkettigen Form



als auch aus der cyclischen abgeleitet werden.



IR-spektroskopisch sind im "$(C_6H_5)_4As\,B_3H_7SCSN_3$" die für ($SCSN_3$) typischen Banden nicht mehr zu erkennen (frisch bereitetes $NaSCSN_3$: 1208,1199/cm und 1080/cm; Ester absorbieren bei 1260-1320/cm, 1190- 1240/cm und 1080-1090/cm [79]). Dafür tritt eine zeitliche Zunahme der N-H-Valenz bei 3205/cm in Erscheinung, außerdem eine borgebundene (S-)CN-Gruppe bei 2132/cm; B-H-Valenz-Bande bei 2525, 2420/cm.



Facit: $B_3H_7SCSN_3^-$ ist nur kurze Zeit beständig und zersetzt sich über $B_3H_7SCN^-$ zu ähnlichen Folgeprodukten wie dieses.

2.7.4. Umsetzung von Oktahydrotriborat(1-) mit Tricyanomethan, Stickstoffwasserstoffsäure und Cyansäure.

2.4.7.1. Die Reaktion zwischen 2.9mMol Tricyanomethan (kann nicht als ätherische Lösung im Hochvakuum umkondensiert und damit gereinigt werden) und 2.9mMol NaB_3H_8 in Äther (Ver-

such 44) fällt insofern aus der Reihe, als sich fast die dreifache Menge an Gas entwickelte (7.8mMol) und ein feiner, gelber Niederschlag ausfiel, der nach kurzer Berührung mit Luft explodierte. (Absorption im IR bei 2550/cm, (B-H-Valenz) und äußerst schwach bei 2237/cm (C≡N in $C(CN)_3^-$ 2155/cm)). Wahrscheinlich wird die Gruppe $-NC(CN)_2$ von hydridischem Wasserstoff schnell angegriffen:

$-NCC(CN)_2 + 5\,\langle H\rangle \rightarrow -NCCH_3 + 2\,HCN$; $2\,\rangle B\text{-}H + 2\,HCN \rightarrow 2\,\rangle BCN + 2\,H_2$

Teilweise oxidierte Borane fallen dem Angriff der entstehenden Blausäure rascher anheim als noch unverändertes $B_3H_8^-$. Im Gemisch der entstehenden Reaktionsprodukte ist unverändertes $B_3H_8^-$ dasjenige Anion, das nach wäßriger Aufarbeitung des erhaltenen Substanzengemischs mit $(C_6H_5)_4As^+$ das beständigste Salz bildet.

Aus diesem Versuch darf geschlossen werden, daß ein $B_3H_7NCC(CN)_2^-$ bzw. $B_3H_7C(CN)_3^-$ unter den angegebenen Bedingungen nicht beständig ist.

2.7.4.2. Reaktion von $B_3H_8^-$ mit HN_3. Versuch 45.

Beim Tetrahydroborat(1-) führt die Einwirkung von HN_3 bei tiefen Temperaturen [105] zu $BH_3N_3^-$, bleibt aber bei Raumtemperatur nicht auf der Stufe des Monosubstitutionsproduktes stehen, sondern führt zum $B(N_3)_4^-$ als hydrolyseempfindlichem Anion.

Bei der Reaktion von 2.5mMol NaB_3H_8 mit 2.5mMol HN_3 in Äther bei -20° wird schnell nur ein Drittel, bei langsamer Temperatursteigerung auf 0° werden die restlichen zwei Drittel Wasserstoff entbunden. Der nach Abziehen des Äthers

krümelig anfallende Rückstand zeigt im IR-Spektrum die B-H-Valenz-Schwingung bei 2519 und 2430/cm, wie auch eine starke Azidbande bei 2110/cm ($(C_6H_5)_4AsN_3$: 2119/cm und 2037, 2020, 2000/cm), sowie Ätherbanden vom gebundenen Lösungsmittel. Mit D_2O tritt bei 0° Gasentwicklung ein. Im ^{1}H-NMR treten Signale bei τ = 5.6ppm (H_2O), τ = 6.43 und 6.66ppm (Äther), ein Oktett bei 9.8ppm, J = 33Hz (etwa $B_3H_8^-$ entsprechend) und ein Triplett bei 8.86ppm, J = 7Hz (Int. wie 1 : 2 : 1), möglicherweise eine NH_2-Gruppe.

Ein mit $(C_6H_5)_4AsCl$ entstehender Niederschlag scheidet sich kolloid ab und kann durch Abzentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt werden. Im IR-Spektrum ist die Azidbande bei 2105/cm fast ganz verschwunden, dafür findet man (ähnlich wie beim $(C_6H_5)_4AsB_3H_7SCN$) eine intensive N-H-Valenzbande bei 3205/cm; B-H bei 2532 und 2445/cm. Nach der C-H-N-Analyse ist pro $(C_6H_5)_4As$-Gruppe nurmehr ein Stickstoffatom vorhanden.

Dies legt den Schluß nahe, daß $NaB_3H_7N_3$ langsam im festen Zustand, schnell in wässeriger Lösung, einer Redoxreaktion unter Abspaltung von molekularem Stickstoff und Bildung von $-NH_2$ bzw. NH_3 auf Kosten von B-H-Bindungen unterliegt.

2.7.4.3. Reaktion von $B_3H_8^-$ mit HOCN. Versuch 46.

Bei der Umsetzung von HOCN mit NaB_3H_8 in Äther wird nur 1/3 des erwarteten Wasserstoffs entwickelt. Nach dem Abziehen des überschüssigen Äthers tritt mit D_2O bei 0° eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung ein; die Lösung gast so stark, daß kein interpretierbares ^{1}H-NMR-Spektrum gelingt.

Der mit Tetraphenylarsoniumchlorid erzeugte Niederschlag enthält laut IR-Spektrum zwar die B-H-Valenz-Bande bei 2513 und 2439/cm, aber keine (O-)CN-Bande und ganz schwach eine N-H-Absorption bei ≈ 3279/cm.

Die Isolierung von unverändertem (oder regeneriertem ?) $B_3H_8^-$, das Defizit in der Wasserstoffentwicklung bei der Bildungsreaktion und das Fehlen der OCN-Bande im IR lassen den Schluß zu, daß die Reaktion von HOCN mit $B_3H_8^-$ langsamer verläuft als die Anlagerung an $B_3H_7OCN^-$ mit anschließender Hydridübertragung auf den Stickstoff (expressis verbis die Bildung und teilweise Hydrierung von Cyanursäure).

2.7.5. Zusammenfassung

Bei den Umsetzungen von NaB_3H_8 in Äthern mit Pseudohalogensäuren treten die entsprechend substituierten "Pseudohalogenoheptahydrotriborate(1-)" zumindest als Zwischenprodukte auf. Ihr weiteres Schicksal wird durch das Oxidationspotential, die Nukleophilität und nicht zuletzt durch die Beständigkeit des Restes per se bestimmt.

Für die Stabilität der substituierten Oktahydrotriborate(1-) (in puncto Hydrolyseempfindlichkeit und intramolekularer Redoxreaktion) läßt sich folgende Reihe abnehmender Beständigkeit aufstellen:

$CN \gg SCN > SCSN_3 > N_3 \gg OCN,\ C(CN)_3$.

2.8.1. IR-Spektren von $B_3H_8^-$, $B_3H_7D^-$, $B_3H_4D_4^-$ und $B_3D_8^-$.

Folgende Abkürzungen werden verwendet: br = breit (broad), m = mittelstark (medium), s = stark (strong), sh = schulterförmig (shoulder), v = verstärkt, sehr (very), w = wenig ausgeprägt, "winzig" (weak).

Die IR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen der Verbindungen aufgenommem. (Wellenzahlen in 1/cm [Kayser])

$(C_6H_5)_4PB_3H_8$	$(C_6H_5)_4AsB_3H_8$	$(C_6H_5)_4SbB_3H_8$	$(C_6H_5)_4BiB_3H_8$
	2915 w		
2439 s	2439 vs	2439 vs	2439 vs
2375 s	2381 vs	2387 vs	2381 vs
	2212 sh	2304 sh	
2101 w,br	2110 m,br	2128 m	2114 m
2062 w,br	2062 m,br	2083 m	2075 m
1585 m	1577 w		1576 m
1481 s	1481 s	1481 vs	1473 s
1437 s	1438 vs	1437 vs	1437 vs
1387 w	1389 w	1383 w	1385 w
1337 w	1335 w	1337 m	1328 s
1312 m	1309 m	1310 w	1304 w
	1276 w		1261 w
1182 m	1183 m	1176 w,br	
1161 w		1163 w	1161 w
1135 s	1136 s	1142 s	1139 s
1105 vs	1081 vs	1066 s	1050 m
1025 w	1020 m	1019 m	
1007 w	1008 m	1010 m	1011 m
995 s	998 vs	996 s	992 vs
922 w	922 w		
	916 w	914 w	915 w
852 w	850 w	852 w	846 w
755 s			
749 s	741 vs	736 vs	732 vs
722 vs			
688 vs	686 vs	688 vs	683 vs

$(C_6H_5)_3SB_3H_8$	$(C_6H_5)_3SeB_3H_8$	$(C_6H_5)_3TeB_3H_8$
2941 w	2899 w	2933 w
2421 vs	2404 s	2421 vs
2370 vs	2370 vs	2381 vs
2114 m	2083 w,br	2110 m
2062 m,br	2058 w,br	
1577 w	1571 w	1576 m
1475 s	1471s	1477 vs
1445 vs	1443 s	1439 vs
1397 m	1397 w	
1312 m	1312 w	
1289 m	1272 w	1299 vs
1176 m	1182 m	1185 m
1139 s	1139 s	1139 s
1063 s	1084 w	1063 m
		1055 s
		1016 s
1008 s	1008 m,br	1008 m
995 vs	994 vs	996 vs
928 w		922 s
842 w	829 w	845 w
	754 s	779 m
746 vs	742 vs	736 vs
701 m		
680 vs	680 vs	685 vs

In allen untersuchten IR-Spektren von Oniumoktahydrotriboraten(1-) treten nach Abzug der dem Kation zugehörigen Banden folgende Absorptionsbereiche auf:

2421 - 2429/cm, vs
2370 - 2387/cm, vs } sym. und asym. B-H-Valenzschwingung

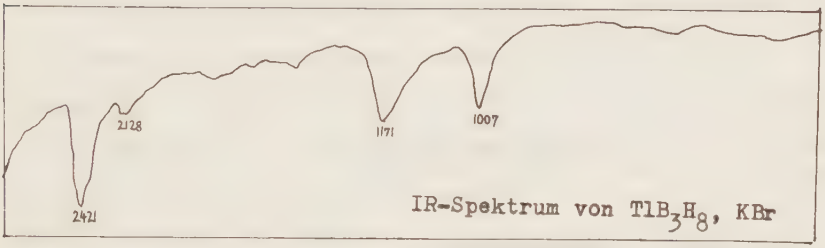
2101 - 2128/cm, m-w,br B-H-B-Brückenschwingung

1135 -1142/cm, s-m, BH_2-Deformationsschwingung, scissoring

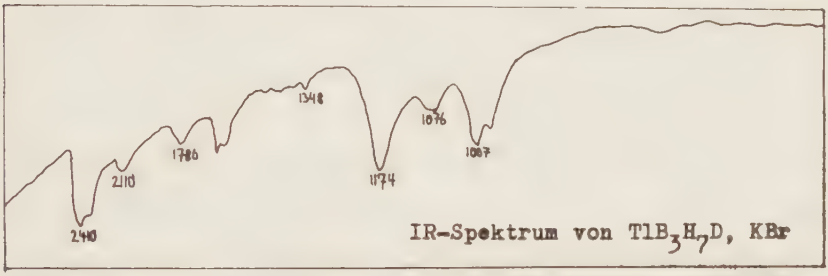
1007 - 1010/cm, m BH_2-Deformationsschwingung, wagging.

$(C_6H_5)_4As\ B_3H_7D$	$(C_6H_5)_4As\ B_3H_4D_4$	$(C_6H_5)_4As\ B_3D_8$
	3058 w	3067 w
2434 vs		2410 vw
2392 vs	2392 vs,br	
2110 m,br	2105 m,br	
1799 m,	1792 s	1848 vs
		1724 s
1658 w	1658 w	
1580 w	1580 w	1577 m
		1562 m,br
1484 vs	1484 vs	1484 vs
1439 vs	1439 vs	1439 vs
	1387 m	1385 m
1339 m	1335 m	1340 m
1307 m	1309 m	1309 m
1276 vw	1277 w	1277 vw
1183 m	1183 m	1182 m
1161 m	1161 m	1162 m
		1098 vw
1081 vs	1081 vs	1091 vs
		1068 w
1019 vs	1020 s	1020 m
1008 m,br		
996 vs	997 vs	999 vs
		985 vw
		916 w
		858 s,br
849 w	850 w	850 m
		768 m
740 vs	738 vs	740 vs
	706 w,br	
686 vs	686 vs	687 vs

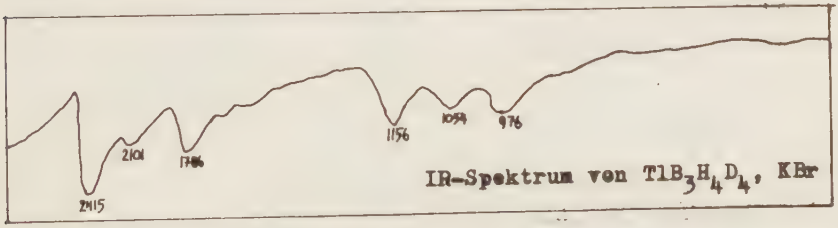
Die IR-Spektren der Thalliumsalze (in KBr) zeigen ein etwas verändertes Aussehen (wahrscheinlich verursacht durch Gitterverzerrungen, die von der Feststoffreaktion $TlB_xH_y + KBr \longrightarrow KB_xH_y + TlBr$ herrühren).



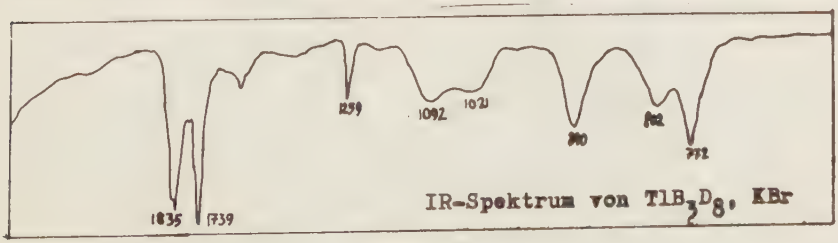
IR-Spektrum von TlB_3H_8, KBr



IR-Spektrum von TlB_3H_7D, KBr



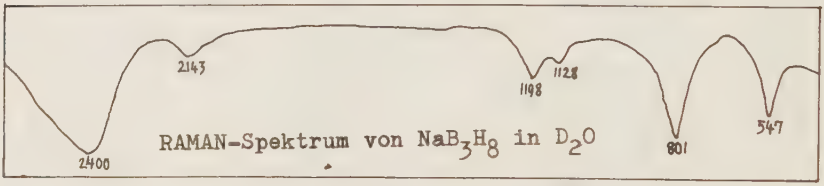
IR-Spektrum von $TlB_3H_4D_4$, KBr



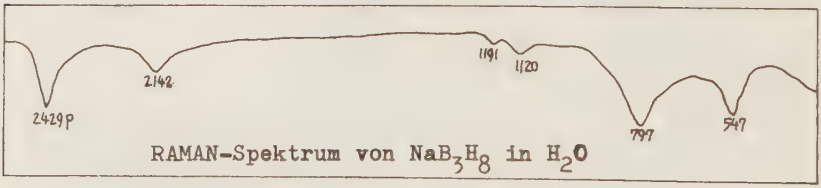
IR-Spektrum von TlB_3D_8, KBr

2.8.2. RAMAN-Spektren von $B_3H_8^-$, $B_3H_7D^-$ und $B_3D_8^-$-

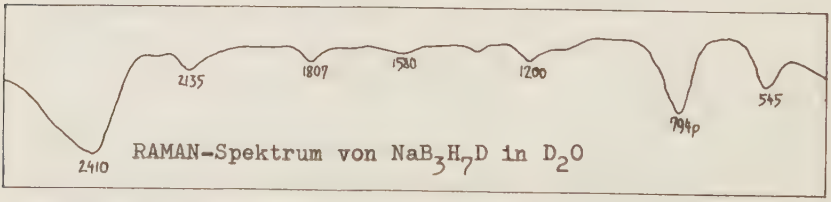
Die abgebildeten Spektren wurden von 3-4m Lösungen der Natriumsalze in H_2O bzw. D_2O bei einer eingestrahlten Wellenlänge von 6470.89 Å erhalten. Deuteriumoxid eignet sich als Lösungsmittel für die Aufnahme der Spektren weniger, da es bei 2400 und 1200/cm starke Signale sendet. Die Spektren wurden um 180° um die Abszisse verdreht gezeichnet, um sie besser mit den entsprechenden IR-Spektren zu vergleichen.



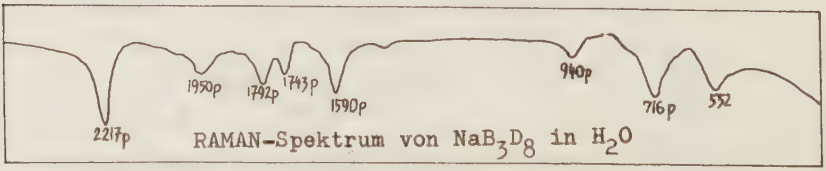
RAMAN-Spektrum von NaB_3H_8 in D_2O



RAMAN-Spektrum von NaB_3H_8 in H_2O



RAMAN-Spektrum von NaB_3H_7D in D_2O



RAMAN-Spektrum von NaB_3D_8 in H_2O

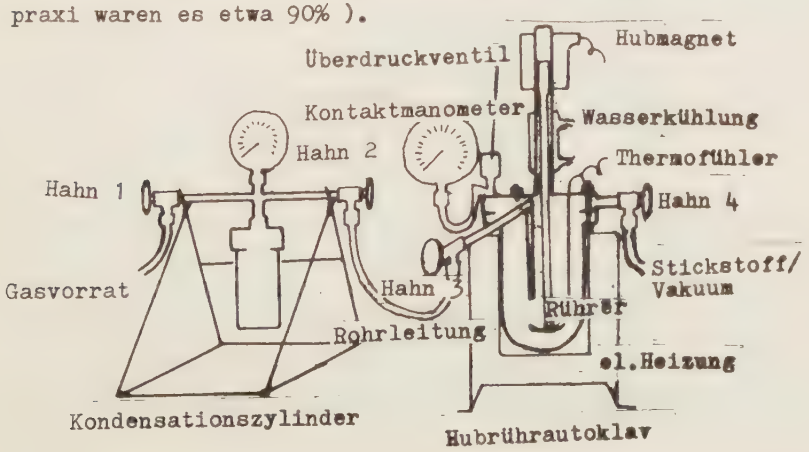
3. Beschreibung der Versuche

3.1. Allgemeines

3.1.1. Autoklaven

Entsprechend den Molmengen, die umzusetzten waren, wurden vier Größen von Autoklaven verwendet.

Das Herzstück der Anlage bildete ein 500 ml-Autoklav aus nichtrostendem Cr-Ni-Mo-Nb-Stahl (Andreas Hofer GmbH, Mühlheim-Ruhr) mit Hubrührwerk, ausgelegt für 300 at und 350°. Da er aber nicht mit fl. Stickstoff eingefroren werden konnte, war er über ein dünnes Stahlrohr und zwei Nadelventile mit einem 100 ml-Kondensationszylinder aus nichtrostendem Cr-Ni-Mo-Stahl verbunden. Kondensierbare Gase wie Diboran konnten aus dem Vorratsbehälter dorthinein überführt werden; nach dem Auftauen und Öffnen beider Ventile herrschte in beiden Behältern der gleiche Druck (vernachlässigt man die Löslichkeit des Gases im vorgelegten Lösungsmittel, lassen sich auf diese Weise 83% der eingesetzten Gasmenge in den 500 ml-Autoklaven einfüllen, in praxi waren es etwa 90%).

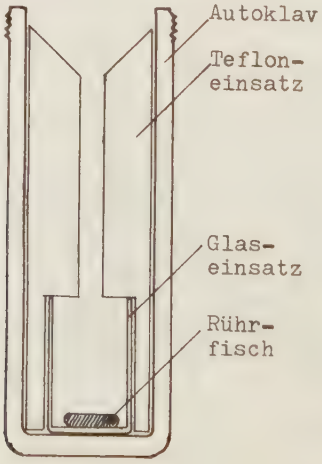


Ein zum Autoklaven passender Heizofen, ein Thermofühler und ein Kontaktthermometer, ein Hubmagnet mit verstellbarer Hubfrequenz, ein bei 250 at ansprechendes Überdruckventil und ein Kontaktmanometer vervollständigten die Ausrüstung.

Für kleinere Umsetzungen fand ein 300 ml-Laborautoklav aus V4A-Stahl (Carl Roth o.H.G., Karlsruhe) mit Manometer, Nadelventil und Berstplatte (hält bis 100 at) Verwendung. Als Einsatz dienten passende Glasfallen mit flachem Boden und 29/32 Schliffhülse. Das Einfüllen von kondensierbaren Gasen brachte keine Probleme: Der Autoklav kann mit fl. Stickstoff eingefroren werden. Heizung erfolgte im Ölbad. Ein Magnetrührer bewegte das Rührfischchen im Autoklaven durch den V4A-Stahl hindurch.

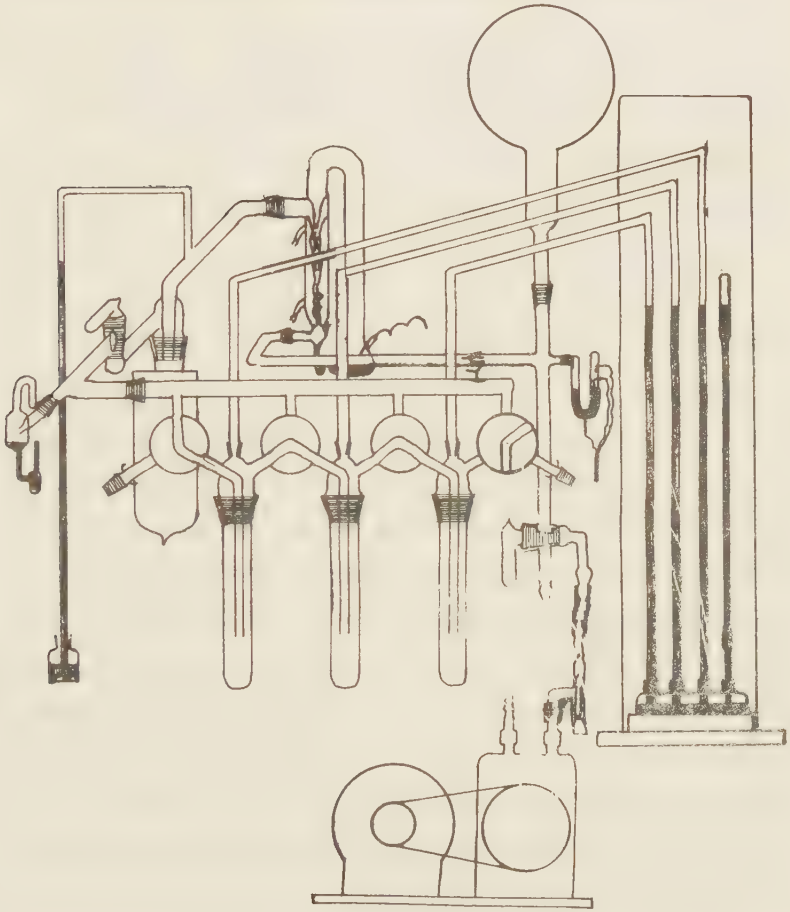
Ähnliches galt für einen 100 ml-Autoklaven. Berstplatte war keine vorgesehen, auch die Glaseinsätze waren kleiner.

Für Umsetzungen in der Größenordnung von 1-2 mMol wurde der 100 ml-Autoklav durch einen Tefloneinsatz im inneren Volumen auf 20 ml reduziert.



3.1.2. Vakuumapparatur

Für Operationen im Vakuum wurde die abgebildete, im Folgenden HV genannte Hochvakuumapparatur benutzt.



Spezifikationen: Nur 6 Hähne, davon 4 Dreiwegehähne, Hahnhülse aus einem 34.5/35 Schliff, Hahnbohrung 6 mm. Kontaktmanometer (mit 3 Platineinschmelzungen) : Steigt der Druck im Ballastkolben auf p_2 (etwa 10 Torr), wird die Ölpumpe eingeschaltet, bis der Druck auf p_1 abgefallen

ist (p_1 etwa 2 Torr). Ein Rückschlagventil am Ansaugstutzen der Ölpumpe verhindert Zurücksteigen des Pumpenöls in die Glasapparatur (ein eingeschliffener Glashohlkörper dient als Ventilschwimmer). Die ganze Apparatur war leicht zerlegbar (für Reparaturen und gelegentliche Säuberung).

An dieser Stelle möchte ich es nicht versäumen, Herrn Glasbläsermeister A.OCHS für seine aufopfernde Mitarbeit recht herzlich zu danken.

3.1.3. Schutzgase

Stickstoff

Oxidations- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden unter reinstem Stickstoff gehandhabt. Handelsüblicher nachgereinigter Stickstoff (C. Linde, München) wurde, gemäß geheiligter Münchener Tradition, über eine Säule mit BTS-Katalysator bei 160° geleitet, dann durch eine Reihe mit Raschigringen gefüllter U-Rohre, die nacheinander wäßrige Chrom-II-chloridlösung, 30% Kalilauge, konz. Schwefelsäure, Ätzkaliplätzchen und zu guter Letzt Phosphorpentoxid auf Glaswolle enthielten. Da Chrom-II-chloridlösungen nicht nur Spuren Sauerstoff binden, sondern auch alsbald ihr eigenes Lösungsmittel zersetzten, wurde nach einiger Zeit von ihrer Verwendung Abstand genommen; dadurch erübrigte sich auch die 30% Kalilauge. Sie wurden durch konz. Schwefelsäure ersetzt. Ein Quecksilberüberdruckventil am Eingang und ein Verteilersystem aus drei parallelen Patenthähnen gestatteten es, drei Gefässe gleichzeitig rasch mit Stickstoff zu beschicken.

Argon

Lithiummetall wurde unter Argon gehandhabt, welches durch obige Stickstoffreinigeranlage geleitet wurde.

3.1.4. Trockene, nichtoxidierende Lösungsmittel

Monoäthylenglykoldimethyläther (Monoglyme), Tetrahydrofuran (THF) und Diäthyläther (Et_2O) wurden mit Kaliummetall unter Stickstoff 5 Std. am Rückfluß gekocht, anschließend auf Benzophenon-Kalium destilliert. Die tiefblauen Lösungen wurden bei Gebrauch in Schlenkkolben abpipettiert und an der HV umkondensiert. Geringere Ansprüche wurden, soweit chemisch vertretbar, durch Aufbewahrung über Lithiumhydrid befriedigt.

3.1.5. Ausgangs- und Zwischenverbindungen

D e u t e r i u m von 99.7% Reinheit wurde nach [39] aus D_2O (99.7%, Farbwerke Hoechst, Frankfurt) dargestellt und gleich weiter zu Lithiumdeuterid umgesetzt. Eine Gasprobe, massenspektroskopisch untersucht, bestätigte die Reinheit.

L i t h i u m h y d r i d (Hans-Heinrich-Hütte) wurde vor Gebrauch unter Diäthyläther feinst vermahlen.

N a t r i u m h y d r i d -Suspension in Weißöl (Degussa, Hanau) wurde, um besser abfiltrieren zu können, mit trockenem Hexan verdünnt.

D i b o r a n wurde in Anlehnung an [12] im Molmaßstab nach $3\ NaBH_4 + 4\ BF_3 \cdot OEt_2 \longrightarrow 2\ B_2H_6 + 3\ NaBF_4 + 4\ Et_2O$ dargestellt, teils sofort verbraucht, teils in Vorrats-

behältern gelagert. Nur die Verwendung von Teflonschmierfett (Kel-F) garantiert geringste Zersetzung und beste Drehbarkeit der Hähne.

Deuterodiboran wurde ähnlich wie Diboran aus Lithiumdeuteroalanat und Borfluoridätherat in Diäthyläther gewonnen [36].

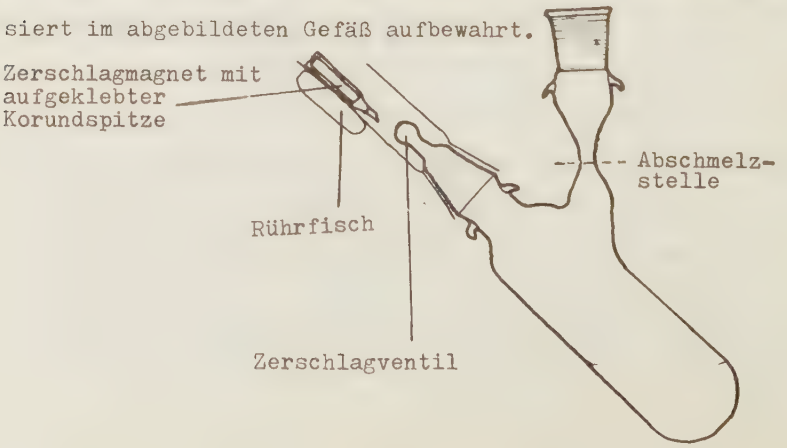
Natriumtetrahydroborat(1-) (Bayer, Leverkusen) war 96%, der Rest bestand aus NaCl und Borat.

Natriumtetradeuteroborat (1-), 96% D, wurde von Fa. E.Merck, Darmstadt, bezogen.

Lithiumdeuteroalanat (99.7% D) wurde aus LiD und $AlCl_3$ nach [22] erhalten.

Lithiumgallanat : Die besten Ergebnisse erbrachte die WIBERGsche Vorschrift [106], verglichen mit [22, 114], wobei man das benötigte Lithiumhydrid in einer Portion zum vorgelegten Galliumchlorid in Diäthyläther gibt. Die dabei auftretende Wärmetönung begrenzt die Größe der Ansätze auf 1/4 bis 1/2 Mol.

Cyanwasserstoffsäure: Wasserfreie Blausäure wurde nach [90] gewonnen und mit einer Spur HCl stabilisiert im abgebildeten Gefäß aufbewahrt.



Vor dem Einsatz wurde der Stabilisator durch eine Prise Kaliumcyanid entfernt. Die Handhabung erfolgte in der geschlossenen HV.

Ätherische Blausäure: Zu einer Suspension von Kaliumcyanid in Diäthyläther wurde unter Rühren und Aussenkühlung mit Eis die stöchiometrische Menge [illegible] konzentrierter Schwefelsäure getropft. Die Ätherphase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, vom Trockenmittel abfiltriert und in eine Falle der HV kondensiert. Die Gehaltsbestimmung der so bereiteten Lösung erfolgte durch Titration mit n/10 NaOH und Bromthymolblau als Indikator, als auch argentometrisch nach LIEBIG.

Rhodanwasserstoffsäure. Im Gegensatz zu Blausäure ist Rhodanwasserstoffsäure bei Raumtemp. nicht beständig [9]. Eine ätherische Lösung wurde durch Zutropfen von 9 ml halbkonz. Schwefelsäure zur Suspension von 9.7 g Kaliumrhodanid in 100 ml Diäthyläther unter Eiskühlung, Abtrennung der Ätherphase, Trocknung über Phosphorpentoxid und Abkondensieren in eine Falle der HV hergestellt. Der Gehalt an HSCN in der farblosen Lösung wurde vor Gebrauch bestimmt. (0.77m, 77% Ausbeute). Aufbewahrt wurde die Lösung in der Kühltruhe.

Cyansäure [52]. Ätherische Lösungen von Cyansäure wurden (analog HCN) aus gekühlten, ätherischen Suspensionen von KCNO und halbkonz. Schwefelsäure bereitet. Titration nach Abkondensieren der getrockneten Lösung ergab allerdings schlechtere Ausbeuten von etwa 10%. Auch diese Lösungen (0.22m) mußten in der Kühltruhe aufbewahrt werden.

Tricyanomethan. Die Darstellung von Natriumtricyanomethanid [86] durch Einleiten von Bromcyan [90] in eine gekühlte Lösung von Natriumäthylat und Malodinitril [69] in Äthanol ergab trotz Luft- und Feuchtigkeitsausschluß keine befriedigende Ausbeute. So wurde der Weg über Malodinitril [69], Dibrommalodinitril-Kaliumbromid [60] zu Kaliumtricyanomethanid [97] mit besserem Erfolg eingeschlagen. (Ausbeute 68% bez. auf Malodinitril). Eine 0.07m ätherische Lösung von Tricyanomethan wurde durch Zersetzung von 1.3g $KC(CN)_3$ in 100ml Äther mit 1g H_2SO_4, Abtrennung und Trocknung der Ätherphase mit P_4O_{10} bereitet. Die Lösung wurde ebenfalls im Kühlschrank aufbewahrt.

Azidodithiokohlensäure [91] löst sich in Diäthyläther mit schwach gelblicher Farbe, (0.123m), muß aber rasch verbraucht werden, da sie sich nicht länger als zwei Tage hält.

Stickstoffwasserstoffsäure. Aus Sicherheitsgründen wurde HN_3 nur in verdünnter (1.05m), ätherischer Lösung verwendet. Darstellung wie bei HCN beschrieben.

Diphenyljodoniumchlorid [8], aus Kaliumjodat und Benzol in Acetanhydrid dargestellt, mußte dreimal aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert werden, um den anhaftenden Geruch von Jodbenzol loszuwerden.

Triphenylsulfoniumchlorid [78, 109] wurde aus Diphenylsulfoxid [87] und einem Phenylgrignardreagenz synthetisiert.

Triphenylselenoniumchlorid [50] bildet sich aus Selen über Diphenylselen und Diphenylselendichlorid

Triphenyltelluroniumchlorid [49] konnte nur in sehr bescheidener Ausbeute aus Tellurtetrachlorid und Phenylmagnesiumbromid erhalten werden. (Das primär entstandene Bromid wurde mittels eines Anionenaustauschers in das Chlorid umgewandelt.)

Tetraphenylphosphoniumchlorid [27] entsteht durch Ionenaustausch aus dem entsprechenden Bromid, dieses durch Umsatz von Triphenylphosphin mit Brombenzol und einem Friedel-Crafts-Katalysator .

Tetraphenylarsoniumchlorid [11, 88] : Triphenylarsin wurde nach [88] gewonnen, zu Triphenylarsinoxid aufoxidiert und nach [11] quaternisiert.

Tetraphenylstiboniumbromid [110]. Triphenylstibin wurde gemäß [64] aus Antimontrichlorid und Phenylmagnesiumbromid bereitet, zu $(C_6H_5)_3SbCl_2$ chloriert und mit weiterem Grignardreagenz quaternisiert.

Tetraphenylbismutoniumnitrat [111]. Aus Bismuttrichlorid wurde nach [10] Triphenylwismut hergestellt, welches zum entsprechenden Dichlorid chloriert wurde. Über Tetraphenylbismut entstand das Tetraphenylbismutoniumchlorid, welches der besseren Haltbarkeit wegen ins Nitrat umgewandelt wurde.

Tetramethylammoniumchlorid fiel aus beim Einleiten von Methylchlorid (aus Methanol und HCl) in eine Ätherlösung von Trimethylamin.

Diphenylborchlorid [1] wurde ausgehend von Borsäureretributylester [59] über Diphenylborsäure synthetisiert.

Diäthylaluminiumchlorid war eine Spende des Max-Planck-Instituts, Mülheim/Ruhr.

Galliumtrichlorid wurde teils von der Firma Fluka, Buchs, Schweiz bezogen, teils aus Galliumrückständen nach [34] wiedergewonnen.

Bortrifluoridätherat war eine Spende der BASF.

Phenyllithium-Lösung in Benzol nach [26] war genauso dunkel gefärbt wie die von der Firma Fluka, Buchs, bezogene

Thalliumsulfat wurde in dankenswerter Weise von der Duisburger Kupferhütte zur Verfügung gestellt.

Thallium-I-salze wurden aus Thalliumcarbonat und der entsprechenden Säure gewonnen; das benötigte Thalliumcarbonat seinerseits aus Thalliumsulfat durch Kochen mit stöchiometrischen Mengen von Bariumoxid oder -hydoxid in der eben notwendigen Menge Wasser (etwa 5 - 10ml H_2O pro Gramm entstehendes TlOH) und Sättigen des Filtrats mit Kohlendioxid durch Einwerfen kleiner Trockeneisstückchen. Alle Thalliumabfälle wurden gesammelt, mit Cl^- in TlCl umgewandelt und mit Schwefelsäure abgeraucht.

Monoglyme (Monoglykoldimethyläther, Ansul 121) lieferte Fa. Metallchemie, Hamburg.

3.1.6. Analysenmethoden

Kohlenstoff, Wasserstoff, und Stickstoff wurden durch Verbrennungsanalyse ermittelt.

Deuterium und Wasserstoff wurden massenspektographisch bestimmt.

Boranalyse: Nach Aufschluß von 50-70 mg Substanz durch mehrstündiges Rückflußkochen mit 10ml 30% H_2O_2 und 5ml konz. H_2SO_4 wurde die daraufhin verdünnte, wäßrige Lösung gegen Bromkresolpurpur neutralisiert, mit Mannit bis fast zur Grenze der Löslichkeit versetzt und mit n/10 NaOH auf den gleichen p_H-Wert titriert.

Thalliumanalyse: 300-600 mg Substanz wurden in ein Zentrifugenglas eingewogen, mit 5% Überschuß an NaJ in 1-2ml H_2O bzw. D_2O unter Eiskühlung versetzt, mit einem Glasstäbchen durchgemischt und der entstandene gelbe Niederschlag von TlJ abzentrifugiert. Die überstehende, klare Lösung wurde für spektroskopische Untersuchungen verwendet, der gelbe Rückstand noch zweimal mit einigen ml verd. NaJ-Lösung durchgerührt, abzentrifugiert und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3.2. Versuche 1 - 46

Versuch 1. Darstellung von Natriumoktahydrotriborat(1-), NaB_3H_8 [61].

Ansatz: 1.1 Mol B_2H_6 und 45g $NaBH_4$ in 100ml Monoglyme.

Aus dem Vorratsbehälter wurde das Diboran über die HV-Apparatur in den evakuierten Kondensationszylinder (siehe 3.1.1.),Hahn 1 geöffnet, Hahn 2 geschlossen, mit Hilfe fl. Stickstoffs einkondensiert, Hahn 1 geschlossen und die Kühlung entfernt. Beim Autauen stieg der Druck dabei auf etwa 40at. Der Hubrührautoklav wurde indessen mit dem Natriumtetrahydroborat und dem Monoglyme beschickt,

verschraubt, über Hahn 3 und die dünne Rohrleitung mit Hahn 2 des Kondensationszylinders verbunden und über Hahn 4 abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff gespült. Nach dem letzten Evakuieren wurde Hahn 4 geschlossen; nach dem Öffnen von Hahn 2 herrschte im ganzen System ein Druck von etwa 20at. Hähne 2 und 3 wurden wieder geschlossen, die Wasserkühlung angeschlossen, die magnetische Hubrührvorrichtung eingeschaltet und der Thermostat des Ofens auf 40° eingestellt. Der Enddruck von 40at konnte nach etwa 10 Std. abgelesen werden. Nach dem Abkühlen des Autoklaven auf R.temp. wurde das entstandene Gas aus Hahn 4 über eine PVC-Leitung langsam durch drei Fallen von -196° abgepumpt. Geringe Mengen von Boranen wurden dabei ausgefroren und zusammen mit dem Rest aus dem Kondensationszylinder wieder in einen Vorratsbehälter überführt. Anschließend wurde der Autoklav wieder mit Stickstoff gespült , aufgeschraubt und der halbfeste, gelbliche, übelriechende Inhalt in eine Falle geleert. Nur ein Teil des Lösungsmittels konnte durch Pumpen an der HV entfernt werden. Für die anschließende Weiterverarbeitung jedoch störten die Beimengungen und Nebenprodukte in den meisten Fällen nicht. Eine Ausbeutebestimmung erfolgte durch die erhaltene Ausbeute an Tetramethylammoniumoktahydrotriborat (90%,bez. auf umgesetztes B_2H_6) bzw. TlB_3H_8.

Ätherische Lösungen von NaB_3H_8 wurden durch Extraktion des von überschüssigem Monoglyme weitgehend befreiten Autoklaveninhalts (NaB_3H_8 + $NaBH_4$ + "höhere Borane" + höhere Hydroborate) in einer Soxhlett-Apparatur mit

absol. Äther unter Stickstoff erhalten. Die so bereiteten Lösungen waren 0.1 bis 0.3 molar.

Versuch 2. Darstellung von Tetramethylammoniumoktahydrotriborat(1-), $(CH_3)_4N[B_3H_8$ als geeignetes Ausgangsreagenz für weitere Metathesen.

Ansatz: 110g (0.97 Mol) $(CH_3)_4NCl$ und der Autoklaveninhalt aus Versuch 1.

Der in Versuch 1 erhaltene Autoklaveninhalt wurde in 500ml Wasser und 20ml 2n NaOH gelöst und unter zeitweiligem Umschütteln solange stehengelassen, bis die mäßige Gasentwicklung ganz nachgelassen hatte. Die schwach gelbliche Lösung wurde durch ein Faltenfilter filtriert und mit 110g Tetramethylammoniumchlorid in 200ml Wasser versetzt, wobei 105.4g (0.92 Mol) rohes $(CH_3)_4N[B_3H_8$ (95%) ausfiel und abgenutscht wurde. Umkristallisation aus heissem Methanol lieferte 98g (0.86 Mol), Zersetzung oberhalb 150°, ohne zu schmelzen.

$(CH_3)_4N[B_3H_8$ (114.6) Ber. C 41.91 H 17.58 N 12.22 B 28.29

Gef. C 41.94 H 17.50 N 10.79 B 27.91

Ergebnis: Reines, luftstabiles Tetramethylammoniumoktahydrotriborat(1-) kann in 86% Ausbeute aus dem entsprechenden Natriumsalz gewonnen werden.

Versuch 3. Darstellung von Thalliumoktahydrotriborat(1-) $Tl[B_3H_8$ als Ausgangsreagenz für weitere Metathesen.

Ansatz:7.1g (62.0 mMol) $(CH_3)_4N[B_3H_8$ aus Versuch 2 und 35g (133 mMol) Thalliumacetat.

7.1g Tetramethylammoniumoktahydrotriborat(1-) wurden in 500ml Wasser bei 50° gelöst und mit der heißen Lösung von 35g Thalliumacetat in 50ml Wasser versetzt. Beim Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer schieden sich sowohl Tetramethylammonium- als auch Thalliumoktahydrotriborat ab: allerdings schwamm das Ammoniumsalz an der Oberfläche der Flüssigkeit, das Thalliumsalz wegen seiner höheren Dichte aber am Boden des Gefäßes. Durch Abdekantieren und Filtrieren wurde das $Tl[B_3H_8$ entfernt, das Ammoniumsalz durch Zugabe von etwas Wasser und Wiedererwärmen der Mutterlauge auf 50° in Lösung gebracht, und die gleiche Prozedur wiederholt, bis die Flüssigkeit auf 60ml eingeengt war. Dabei konnten insgesamt 12.8g rohes, schwach graugefärbtes $Tl[B_3H_8$ (84%) gesammelt werden. Umkristallisation aus Wasser lieferte farblose Kristalle. Ausbeute 10.5g, 43 mMol (70% bezogen auf $(CH_3)_4N[B_3H_8$). Die Kristalle färbten sich bei 120° grau, bei 165-170° schwarz, ohne zu schmelzen.

$Tl[B_3H_8$ (244.9) Ber. H 3.29 B 13.25 Tl 83.46

Gef. H 3.24 B 13.20 Tl 82.92

Eine Variante der Reinigung von rohem, bzw. alt und grau gewordenem $Tl[B_3H_8$ besteht darin [67] , auf das Salz ein organisches Lösungsmittel wie THF, Monoglyme, Diglyme, DMSO etc. zu kondensieren, vom Ungelösten abzufiltrieren und das Lösungsmittel im Vakuum wieder abzuziehen; oder man tropft Diäthyläther zur THF-Lösung, wobei $Tl[B_3H_8$ wieder ausfällt.

Ergebnis: Reines $Tl[B_3H_8$ läßt sich mit einer allerdings etwas langwierigen Arbeitsmethode aus $(CH_3)_4N[B_3H_8$ gewinnen.

Versuch 4. Darstellung von Thalliumoktahydrotriborat(1-) direkt aus rohem Natriumoktahydrotriborat(1-).

Ansatz: 0.86 Mol $Na[B_3H_8$ aus Versuch 1 und 250g (1 Mol) Thalliumformiat

Die filtrierte, wäßrige Lösung des Autoklaveninhalts (Versuch 2) wurde unter Eiskühlung mit der Lösung von 250g $Tl[HCOO$ in 50ml H_2O in kleinen Anteilen versetzt. Das dabei zuerst ausfallende, schwerlösliche $Tl[BH_4$ ist nicht sonderlich stabil [103] und zersetzt sich unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung. Daneben fällt noch etwas TlCl aus (aus NaCl als Verunreinigung des $NaBH_4$). Die abfiltrierte Lösung wurde mit dem Rest $Tl[HCOO$ versetzt. Dabei fallen farbloses $Tl[B_3H_8$ und gelbe höhere Thalliumhydroborate aus, werden abfiltriert, im Exsikkator getrocknet und aus trockenem Methanol umkristallisiert. (Auflösen bei etwa 40° und Abkühlen der Lösung auf -60°). Ausbeute 145g (68%) farbloses, kristallines $Tl[B_3H_8$. Sämtliche thalliumhaltigen Abfallaugen wurden gesammelt und auf TlCl verarbeitet.

Ergebnis: Durch Verwendung von Thalliumformiat und rohem Natriumoktahydrotriborat(1-) kann $Tl[B_3H_8$ in kürzerer Zeit rein dargestellt werden.

Versuch 5 - 12. Darstellung von Oktahydrotriboraten(1-) von Oniumverbindungen der Elemente P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, und J .

Versuch 5. Darstellung von Tetraphenylphosphoniumoktahydrotriborat(1-), $(C_6H_5)_4P[B_3H_8$.

3.7g (10 mMol) $(C_6H_5)_4P$Cl wurden in 100ml warmem Wasser gelöst und mit der warmen Lösung von 1.15g (10 mMol) $(CH_3)_4N[B_3H_8$ in 50ml Wasser versetzt, das entstandene schwerlösliche $(C_6H_5)_4P[B_3H_8$ nach dem Abkühlen abgenutscht und im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet. Zur Reinigung wurde es aus absol. Methanol umkristallisiert. Lange, blaßgelbliche Nadeln, Ausbeute 3,5g (9.2 mMol, 92%). Schmp. 255°, Sinterung ab 177°.

$(C_6H_5)_4P[B_3H_8$ (379.9) Ber. C 75.88 H 7.43 B 8.54
Gef. C 74.81 H 7.29 B 8.60

Versuch 6. Darstellung von Tetraphenylarsoniumoktahydrotriborat(1-), $(C_6H_5)_4As[B_3H_8$.

Durch Umsetzung von 2.0g (4.8 mMol) $(C_6H_5)_4As]Cl$ in 100ml Wasser und 0.57g (5.0 mMol) $(CH_3)_4N[B_3H_8$ in 50ml Wasser analog Versuch 5 wurde $(C_6H_5)_4As[B_3H_8$ ausgefällt und gereinigt. Ausbeute >99% bez. auf $(C_6H_5)_4As]Cl$. Lange, farblose Nadeln; in Wasser ist die Substanz so schwer löslich, daß sie zur gravimetrischen Bestimmung von $B_3H_8^-$ geeignet ist. In Methanol ist sie leichter löslich; auch in Aceton, aber unter Zersetzung. Schmp. 250°, Sinterung ab 250°.

$(C_6H_5)_4As[B_3H_8$ (423.9) Ber. C 68.01 H 6.67 B 7.65
Gef. C 67.79 H 6.65 B 7.69

Versuch 7. Darstellung von Tetraphenylstiboniumoktahydrotriborat, $(C_6H_5)_4Sb[B_3H_8$.

Beim Zusammengeben der warmen Lösungen von 1.30g (2.55 mMol) $(C_6H_5)_4Sb]Br$ in 100ml Wasser und 0.30g (2.62 mMol) $(CH_3)_4N[B_3H_8$ in 50ml Wasser fiel festes, farbloses $(C_6H_5)_4Sb[B_3H_8$ aus. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde der abfiltrierte Niederschlag (1.18g, 96%) in 40° warmem Methanol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen und Reiben fiel kristallines $(C_6H_5)_4Sb[B_3H_8$ aus. Ausbeute 0.78g (63% bez. auf $(CH_3)_4N[B_3H_8$. Erwärmt man die Substanz in Methanol auf über 50°, zersetzt sie sich unter Gasentwicklung und Bildung von $(C_6H_5)_3Sb$. Schmp. 150° unter Schwarzfärbung.

$(C_6H_5)_4Sb[B_3H_8$ (470.7) Ber. C 61.24 H 6.00 B 6.89
Gef. C 60.92 H 6.16 B 6.78

Versuch 8. Darstellung von Tetraphenylbismutoniumoktahydrotriborat(1-), $(C_6H_5)_4Bi[B_3H_8$.

Bei der Umsetzung von 1.2g (2.1 mMol) $(C_6H_5)_4Bi]NO_3$ in 100ml Eiswasser mit 0.25g (2.18 mMol) $(CH_3)_4N[B_3H_8$ in 100ml Wasser bildete sich festes, farbloses $(C_6H_5)_4Bi[B_3H_8$. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet. Ausb. 1.0g (86% bez. auf $(C_6H_5)_4Bi]NO_3$). Zers.-P. 99° unter plötzlicher Schwarzfärbung. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser war nicht möglich, da sich die gelöste Substanz bei Temperaturen über - 10° unter Gasentwicklung zu $(C_6H_5)_3Bi$ zersetzte. Auch aus Methanol/

Äther erfolgte bei - 10° keine Ausfällung; kaltes Chloroform zersetzte schon bei - 15° die Verbindung.

$(C_6H_5)_4Bi[B_3H_8$ (557.9) Ber. C 51.67 H 5.06 B 5.81
Gef. C 51.04 H 5.18 B 5.88

Versuch 9. Darstellung von Triphenylsulfoniumoktahydrotriborat(1-), $(C_6H_5)_3S[B_3H_8$.

1.5g (5.0 mMol) $(C_6H_5)_3S]Cl$ in 20ml Wasser wurden mit einer warmen Lösung von 0.57g (5.0 mMol) $(CH_3)_4N[B_3H_8$ in 20ml Wasser versetzt, der entstandene, farblose Niederschlag von $(C_6H_5)_3S[B_3H_8$ nach Abkühlung auf 0° abfiltriert und im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet. Ausb. 1.2g (3.6 mMol, 72%). Zur Reinigung wurde es in wenig warmem Methanol (worin es leicht löslich ist) gelöst und durch Zutropfen von Wasser wieder in farblosen, feinen Nadeln ausgefällt. Ausb. 0.8g, 2.4 mMol, 48%. Schmp. 151°.

$(C_6H_5)_3S[B_3H_8$ (303.9) Ber. C 71.14 H 7.63 B 10.67
Gef. C 71.22 H 7.54 B 10.69

Versuch 10. Darstellung von Triphenylselenoniumoktahydrotriborat(1-), $(C_6H_5)_3Se[B_3H_8$.

3.46g (10.0 mMol) $(C_6H_5)_3Se]Cl$ in 50ml Wasser wurden mit einer warmen Lösung von 1.15g (10.0 mMol) Tetramethylammoniumoktahydrotriborat in 50ml Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltriert und in wenig Methanol klar gelöst. In der Hitze wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung zugetropft. Beim Abkühlen bildeten sich lange, farblose Nadeln, die über H_2SO_4 getrocknet wurden. Ausb. 2.0g (57%), Schmp. 116°(unter Zers.)

$(C_6H_5)_3Se[B_3H_8$ (350.8) Ber. C 61.64 H 6.61 B 9.25
Gef. C 61.86 H 6.63 B 9.09

Versuch 11. Versuch zur Darstellung von Triphenyltelluroniumoktahydrotriborat, $(C_6H_5)_3Te[B_3H_8$.

Bei der Umsetzung von 0.9g (2.3 mMol) $(C_6H_5)_3Te]Cl$ in 100ml Wasser mit 0.26g (2.2 mMol) $(CH_3)_4N[B_3H_8$ in 50ml Wasser bei 0° fiel schwerlösliches, farbloses $(C_6H_5)_3Te[B_3H_8$ aus. Nach dem Filtrieren und Trocknen färbte sich die kristalline Substanz schwach gelb. Ausb. 0.82g (95%). Beim Versuch, die gelben Zersetzungsprodukte mit Aktivkohle zu entfernen, zersetzte sich die methanolische Lösung unter Gasentwicklung und Bildung von $(C_6H_5)_2Te$. Ohne Zusatz von Kohle zersetzte sich die Lösung langsamer, ungelöstes Salz wesentlich langsamer. In feinkristallinem Zustand kann es durch Waschen mit Diäthyläther unter Stickstoff von den gelben Zersetzungsprodukten befreit werden. Zers.-P. bei 57°.

$(C_6H_5)_3Te[B_3H_8$ (399.4) Ber. C 58.05 H 5.41 B 8.13
Gef. C 46.92 H 4.76 B 8.17

Versuch 12. Versuch zur Darstellung von Diphenyljodoniumoktahydrotriborat(1-), $(C_6H_5)_2J[B_3H_8$.

Bei der Umsetzung von 3.16g (10 mMol) $(C_6H_5)_2J]Cl$ in 100ml H_2O mit 1.15g (10 mMol) $(CH_3)_4N[B_3H_8$ in 50ml H_2O fiel ein farbloser Niederschlag aus. Beim Abfritten trat unter Rauchentwicklung schlagartig Zersetzung ein. Beim

Stehen unter der Mutterlauge bildet sich unter Gasentwicklung ein Öl (Jodbenzol). Auch die Umsetzung in Methanol lieferte kein $(C_6H_5)_2J[B_3H_8$, sondern nur die Abbauprodukte C_6H_5J, C_6H_6, H_2 und $B(OCH_3)_3$.

Ergebnis: Diphenyljodoniumoktahydrotriborat ist keine bei Raumtemperatur stabile Verbindung.

Versuch 13. Darstellung einer wäßrigen Lösung von Ammoniumoktahydrotriborat(1-), $NH_4[B_3H_8$.

Unter Rühren wurden 2.90g (20.0mMol) Ammoniumjodid in 50ml Wasser bei 20° tropfenweise zur Lösung von 4.89g (20.0mMol) Thalliumoktahydrotriborat in 150ml Wasser gegeben. Sofort schied sich gelbes Thalliumjodid als dichter, schwerer Niederschlag ab. Nach 5 Min. Rühren wurde vom TlJ abfiltriert und eine Probe des Filtrats mit NH_4J-Lösung auf Thalliumionen und mit Thalliumacetatlösung auf Jodidionen geprüft. Beide Tests verliefen negativ. Dagegen wurden mit Kalignost und mit $(C_6H_5)_4AsCl$ positive Reaktionen auf NH_4^+ und $B_3H_8^-$ erhalten. Die 0.2m Lösung des $NH_4[B_3H_8$ ist bei Raumtemperatur nicht stabil und zersetzt sich langsam beim Stehen, schneller beim Versuch, sie durch Einengen am Rotationsverdampfer zu konzentrieren, unter Entwicklung von Wasserstoff . Die Lösung war zu verdünnt, um festes $NH_4[B_3H_8$ auszufrieren. Ausbeute an TlJ: nach dem Trocknen 6.60g (19.9 mMol, 99.6%).

Versuch 14. Darstellung von Rubidiumoktahydrotriborat(1-), $Rb[B_3H_8]$.

Ähnlich wie in Versuch 13 entstanden aus 2.12g (10.0 mMol) Rubidiumjodid in 5ml H_2O und 2.45g (10.0mMol) $Tl\,B_3H_8$ in 80ml H_2O bei 20° unter Rühren 3.33g (10.3 mMol, 103%) TlJ und eine wäßrige Lösung von $Rb[B_3H_8$, aus der sich beim Einengen am Rotationsverdampfer auf etwa 5 ml und Abkühlen auf 0° 1.12g (8.9mMol) $Rb[B_3H_8$ kristallin abschieden. Nach der Reinigung durch Umkristallisation aus etwa 3ml heißem Wasser waren es noch 0.85g (6.7mMol, 67%).

$Rb[B_3H_8$ (126.0) Ber. C 0.00 H 6.40 B 25.76

Gef. C 0.13 H 6.36 B 25.89

Versuch 15. Darstellung von Cäsiumoktahydrotriborat, $Cs[B_3H_8$.

Wie in Versuch 14 bildeten sich aus 2.60g (10.0mMol) Cäsiumjodid in 20ml H_2O und 2.45g (10.0mMol) $Tl[B_3H_8$ in 80ml H_2O bei 20° 3.31g (10.0mMol) TlJ. Das klare Filtrat lieferte nach dem Einengen am Rotationsverdampfer auf etwa 5ml und Abkühlung auf 0° 1.50g (8.6mMol) kristallines $Cs\,B_3H_8$, nach dem Umkristallisieren aus 5ml heißem Wasser 1.25g (7.2mMol, 72%) $Cs\,B_3H_8$.

$Cs[B_3H_8$ (173.4) Ber. C 0.00 H 4.64 B 19.46

Gef. C 0.21 H 4.60 B 19.53

Versuch 16. Darstellung wäßriger Lösungen der Oktahydrotriborate(1-) von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, $Mg(B_3H_8)_2$, $Ca(B_3H_8)_2$, $Sr(B_3H_8)_2$, $Ba(B_3H_8)_2$.

Wie in Versuch 13 wurden die wäßrigen, schwach gelblichen Lösungen von jeweils 10.0mMol Erdalkalijodid (2.78g MgJ_2, 4.00g $CaJ_2 \cdot 6\,H_2O$, 3.42g SrJ_2 und 3.91g BaJ_2) den Lösungen von 2.45g (10.0mMol) TlB_3H_8 in 80ml H_2O bei 20° zugesetzt, ausgefallenes TlJ abfiltriert und die farblosen Filtrate am Rotationsverdampfer einzuengen versucht. Dabei kristallisieren beim Abkühlen der konzentrierten Lösungen auf 0° keine Erdalkalioktahydrotiborate aus. Bei weiterem Einengen erfolgte explosive Zersetzung unter Abscheidung grau-schwarzer Produkte. Die verdünnten wäßrigen Lösungen (≈ 1m) sind bei CO_2-Ausschluß mit Ausnahme des $Mg(B_3H_8)$, welches sich langsam unter Gasentwicklung zersetzt, bei Raumtemp. stabil und enthalten Erdalkaliion und Bor im Verhältnis 1 : 5.7-6.4. (Bei der Boranalyse wurden aliquote Teile der wäßrigen Lösung mit 30proz. H_2O_2 versetzt und vorsichtig verd. HCl durch einen aufgesetzten Rückflußkühler zugetropft und bis zur Zerstörung überschüssigen Wasserstoffperoxids am Rückfluß gekocht.)

Versuch 17. Darstellung von Natriumtetrahydrotetradeuterotriborat(1-), $Na\,B_3H_4D_4$.

Ein 100ml-Autoklav mit Tefloneinsatz (3.1.1.) wurde unter Stickstoffspülung mit 1.0g (24mMol) $NaBD_4$ und einem Rührfisch beschickt, verschraubt, an der HV über eine PVC-Leitung

evakuiert und 5ml absol. Monoglyme einkondensiert. Daraufhin wurden 6.84l, 65 Torr, 20° (0.55l NTP, 24.3mMol) Diboran einkondensiert,und das Ventil geschlossen. Nach dem Auftauen stieg der Druck auf 7at . Unter (magnetischem) Rühren wurde der Autoklav 18 Stdn. auf 55° erwärmt; der Druck stieg dabei auf 18at an. Nach erneutem Einfrieren mit fl. Stickstoff strömte das nicht kondensierbare Gas (≈ 950ml, 460 Torr, 20°, 24mMol) in die HV-Apparatur und ein absperrbares, vorher evakuiertes Schliffkölbchen. Massenspektrometrisch wurden 89% H_2 und 11% HD gefunden. Der gelbliche, halbfeste Autoklaveninhalt wurde in 50ml H_2O gelöst,(dabei nur geringfügige Gasentwicklung), mit Aktivkohle digeriert und auf andere schwerlösliche Salze weiterverarbeitet. Eine wäßrige Lösung von $NaB_3H_4D_4$ für spektoskopische Untersuchungen wurde, wie schon beschrieben, (2.4.4.) aus dem Thalliumsalz bereitet.

Versuch 18. Darstellung von Thalliumtetrahydrotetradeuterotriborat(1-), $Tl[B_3H_4D_4]$.

Die in Versuch 17 erhaltene, etwa 0.5m Lösung von $NaB_3H_4D_4$ wurde mit der konzentrierten Lösung von 7.5g (30mMol) Thalliumformiat in 5ml H_2O tropfenweise versetzt, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildete. Rohausbeute 5g gelbliches, rasch dunkelndes Produkt. Das Filtrat wurde für Versuch 19 aufgehoben. Durch Umkristallisieren aus Methanol wurden 1.8g (7.2mMol, 30% bez. auf $NaBD_4$) farbloses, kristallines $Tl[B_3H_4D_4]$ erhalten. Zers.-P. : die Substanz wird ab 110° grau, bis 170° schwarz.

$Tl[B_3H_4D_4]$ (248.9) Ber. Tl 82.10 Gef. Tl 81.92

Versuch 19. Darstellung von Triphenylselenoniumtetrahydrotetradeuterotriborat(1-), $(C_6H_5)_3Se[B_3H_4D_4]$.

Das in Versuch 18 zurückbehaltene Filtrat von $Tl\,B_3H_4D_4$ wurde tropfenweise mit einer konzentrierten NaJ-Lösung titriert, bis kein gelbes TlJ mehr ausfiel, und vom Niederschlag abgetrennt. Ein Zusatz von 1.3g (3mMol) $(C_6H_5)_3SeCl$ in wenig Wasser fällte festes, farbloses $(C_6H_5)_3Se[B_3H_4D_4]$ aus. Das Filtrat wurde nicht verworfen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (s. Vers. 10) betrug die Ausbeute 0.8g (80%) ; Smp. 115° unter Zersetzung.

$(C_6H_5)_3Se[B_3H_4D_4]$ (354.7) Ber. C 60.15 H 6.67 B 9.15

Gef. C 58.27 H 6.80 B 9.98

Deuterium wurde in allen D enthaltenden Verbindungen auf H umgerechnet: $\%H = \frac{(\text{Anzahl H}\cdot 1.008 + \text{Anzahl D}\cdot 1.121)\cdot 100}{\text{Mol.-Gew.}\ [H = 1.008,\ D = 2.014]}$

Versuch 20. Darstellung von Tetraphenylphosphoniumtetrahydrotetradeuterotriborat(1-), $(C_6H_5)_4P[B_3H_4D_4]$.

Ähnlich wie schon in Versuch 19 wurde das Filtrat der vorhergehenden Ausfällung von $(C_6H_5)_4Se[B_3H_4D_4]$ mit 1g (3 mMol) $(C_6H_5)_4PCl$ in 10ml H_2O versetzt und der entstandene Niederschlag von $(C_6H_5)_4P[B_3H_4D_4]$ aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0.8g (80%), farblose Nädelchen, Schmp. 227-228° unter Zersetzung.

$(C_6H_5)_4P[B_3H_4D_4]$ (333.0) Ber. C 75.08 H 7.47 B 8.45

Gef. C 74.00 H 7.43 B 8.15

Versuch 21. Darstellung von Tetraphenylarsoniumtetrahydrotetradeuterotriborat(1-), $(C_6H_5)_4As[B_3H_4D_4]$.

Das im Versuch 20 nach der Abtrennung des ausgefallenen $(C_6H_5)_4P[B_3H_4D_4$ erhaltene, klare Filtrat enthielt noch genügend gelöstes $B_3H_4D_4^-$, um mit 2g (4.8mMol) $(C_6H_5)_4AsCl$ in 40ml H_2O einen Niederschlag von $(C_6H_5)_4As[B_3H_4D_4$ zu erzeugen, der nach dem Umkristallisieren aus Methanol 1.4g (70%) wog. Farblose Kriställchen, Schmp. 227-228° unter Zersetzung.

$(C_6H_5)_4As[B_3H_4D_4$ (427.9) Ber. C 67.37 H 6.70 B 7.59
Gef. C 67.48 H 6.77 B 7.20

Versuch 22. Darstellung von Lithiumheptahydromonodeuterotriborat(1-), LiB_3H_7D.

Analog Versuch 17 wurde ein 100ml-Autoklav mit Teflon-einsatz (3.1.1.) unter Stickstoffspülung mit 0.5g (63mMol) grob kristallinem Lithiumdeuterid, einem Rührfisch und 10ml absol. Monoglyme beschickt, verschraubt und an der HV kurz evakuiert (bis sich ein konstanter Druck von 65 Torr eingestellt hatte (Dampfdruck von Monoglyme bei 20°)). In den mit fl. Stickstoff eingefrorenen Autoklaven wurden 1.88l NTP (6.84l, 227 Torr, 20°, 85mMol) Diboran einkondensiert, das Ventil geschlossen und der Autoklav durch Fortnahme der Kühlung aufgetaut. Der Anfangsdruck von 20at stieg innerhalb von drei Tagen unter gleichzeitigem Rühren in einem Bad von 55° auf 40at. Der Autoklav wurde wieder mit fl. Stick-

stoff eingefroren, das nicht kondensierte Gas über die HV abgepumpt und eine Gasprobe wie in Versuch 17 massenspektrometrisch untersucht: 67% H_2, 30% HD, 3% D_2 (entspricht 82% H und 18% D). Nach wiederholtem Spülen mit Stickstoff und Evakuieren wurde der Autoklav geöffnet, der gelbliche, halbfeste Inhalt in 50ml 2n NaOH gelöst, und mit Aktivkohle behandelt. Die klare, geruchlose Lösung des $B_3H_7D^-$-Ions wurde in Versuch 23-25 auf schwerer lösliche Salze verarbeitet.

Versuch 23. Darstellung von Thalliumheptahydromonodeuterotriborat(1-), $Tl[B_3H_7D]$.

Die in Versuch 22 erhaltene, etwa 1m Lösung von $B_3H_7D^-$ in 2n NaOH wurde solange mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Thalliumformiat versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildete. Das rasch dunkelgrau werdende Rohprodukt (TlB_3H_7D + $TlBH_3D$) wurde abgenutscht, getrocknet (7.6g, 30mMol) und aus 50ml 40° warmem Methanol portionsweise umkristallisiert. Ausbeute 3.9g (16mMol, 30% bez. auf B_2H_6), farbloses, grob kristallines $Tl[B_3H_7D]$. Zers.-P. 107-110° unter Schwarzfärbung.
$Tl[B_3H_7D]$ (245.9) Ber. Tl 83.11 Gef. Tl 82.33

Versuch 24. Darstellung von Tetraphenylarsoniumheptahydromonodeuterotriborat(1-), $(C_6H_5)_4As[B_3H_7D]$.

Das aus Versuch 23 nach Abfiltrieren des festen Rohpro-

dukts von $Tl[B_3H_7D$ verbliebene Mutterlauge wurde durch tropfenweise Zugabe einer konzentrierten wäßrigen NaCl-Lösung von Tl^+-Ionen befreit (TlCl). Nach Filtration wurde durch Zugabe von 2g (4.8mMol) $(C_6H_5)_4As]Cl$ in 20ml heissem Wasser das farblose, kristalline $(C_6H_5)_4As[B_3H_7D$ ausgefällt und aus 100ml siedendem Methanol umkristallisiert. Ausbeute 0.8g (40% bez. auf $(C_6H_5)_4As]Cl$), farbloses, kristallines, bei 20° unbegrenzt beständiges $(C_6H_5)_4As[B_3H_7D$. Zers.-P. 245°.

$(C_6H_5)_4As[B_3H_7D$ (424.9) Ber. C 67.85 H 6.67 B 7.64
Gef. C 66.83 H 6.75 B 7.63

Versuch 25. Darstellung von Tetraphenylphosphoniumheptahydromonodeuterotriborat(1-), $(C_6H_5)_4P[B_3H_7D$.

Zu dem aus Versuch 24 nach Abfiltrieren des festen $(C_6H_5)_4As[B_3H_7D$ anfallenden Filtrat wurde durch Zugabe von 1g $(C_6H_5)_4P]Cl$ in 10ml heissem Wasser farbloses, kristallines $(C_6H_5)_4P[B_3H_7D$ ausgefällt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0.3g farbloses, nadelförmiges $(C_6H_5)_4P[B_3H_7D$, Zers.-P. 254°.

$(C_6H_5)_4P[B_3H_7D$ (380.9) Ber. C 75.67 H 7.44 B 8.52
Gef. C 74.18 H 7.43 B 8.33

Versuch 26. Darstellung von Natriumoktadeuterotriborat(1-), NaB_3D_8.

In einem 100ml- Autoklav (3.1.1.) wurden unter Stickstoffspülung 2g (48mMol) $NaBD_4$, 25ml absol. Monoglyme und

ein Rührfisch gefüllt. Nach dem Verschrauben und Evakuieren wurden 1.31 NTP (2.41, 420 Torr, 20°, 55mMol) Perdeuterodiboran einkondensiert. Unter Rühren wurde zwei Tage auf 50-60° erwärmt. (Bei 20° : Anfangsdruck 7at, Enddruck 12at) Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das entstandene Gas (in der Hauptsache Deuterium und Spuren von Deuteroboranen) über die HV abgepumpt, der Autoklav mit Stickstoff gespült und geöffnet. Der flüssige Inhalt wurde in 50ml H_2O gelöst und filtriert. Die erhaltene, wäßrige, etwa 1m Lösung von NaB_3D_8 wurde auf weitere Oktadeuterotriborate(1-) verarbeitet. (Versuch 27-30)

Versuch 27. Darstellung von Thalliumoktadeuterotriborat(1-), $Tl[B_3D_8]$.

Die wäßrige, Monoglyme enthaltende Lösung von NaB_3D_8 aus Versuch 26 wurde mit 15g (52mMol) Thalliumacetat in 100ml H_2O versetzt; dabei schieden sich etwa 8g rohes, graugelbliches TlB_3D_8 ab. Nach dem Umkristallisieren aus H_2O wurden 5.4g (21.5mMol, 45% bez. auf $NaBD_4$) farbloses, kristallines $Tl[B_3D_8]$ erhalten. Zers.-P. : ab 175° färbt sich die Substanz grau und erst bei 190° schwarz. $Tl[B_3D_8]$ wird auch bei jahrelangem Stehen an Licht nicht dunkel, ganz im Gegensatz zu allen H enthaltenden Thallium- Hydrotriboraten.

Tl[B_3D_8] (253.0) Ber. Tl 80.80 B 12.83

Versuch 28. Darstellung von Tetraphenylarsoniumoktadeuterotriborat(1-), $(C_6H_5)_4As[B_3D_8]$.

Das mit konzentrierter Natriumchloridlösung von überschüssigen Tl^+-Ionen befreite Filtrat aus Versuch 27 wurde mit 2g (4.8mMol) $(C_6H_5)_4As]Cl$ in 50ml H_2O versetzt, das ausgefallene $(C_6H_5)_4As[B_3D_8$ abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1.4g (70% bez. auf $(C_6H_5)_4As]Cl$), große, farblose Nadeln, Fp. 256° (Zersetzung).

$(C_6H_5)_4As[B_3D_8$ (431.9) Ber. C 66.51 H 6.69 B 7.52
Gef. C 65.92 H 6.73 B 6.92

Deuterium wurde wie in Versuch 19 auf H umgerechnet.

Versuch 29. Darstellung von Triphenylselenoniumoktadeuterotriborat(1-), $(C_6H_5)_3Se[B_3D_8$.

Zum Filtrat des Versuchs 28 wurden 2g (5.7mMol) $(C_6H_5)_3Se]Cl$ in 10ml H_2O gegeben; 2g (5.6mMol) rohes $(C_6H_5)_3Se[B_3D_8$ fielen dabei aus. Nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (s. Versuch 10) wurden 1.7g (35% bez. auf $(C_6H_5)_3Se]Cl$) farbloses, in langen Nadeln kristallisiertes $(C_6H_5)_3Se[B_3D_8$ erhalten. Zers.-P. 132-135°.

$(C_6H_5)_3Se[B_3D_8$ (358.8) Ber. C 60.25 H 6.66 B 9.04
Gef. C 61.17 H 6.77 B 7.49

Bezüglich Umrechnung von D auf H s. Versuch 19!

Versuch 30. Darstellung von Tetraphenylphosphoniumokta-deuterotriborat(1-), $(C_6H_5)_4P[B_3D_8]$.

Zum Filtrat des Versuchs 29 wurden 7g (16.6mMol) $(C_6H_5)_4P]Br$ in 100ml heißem Wasser gegeben. Der nach dem Abkühlen abgenutschte, gelbliche Niederschlag (4g, 11.8 mMol, 71% bez. auf $(C_6H_5)_4P]Br$) wurde aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 250° (Zers.)

$(C_6H_5)_4P[B_3D_8$ (387.9) Ber. C 74.31 H 7.45 B 8.37
Gef. C 74.37 H 7.70 B 8.29

Versuch 31. Darstellung von Lithiumtetrahydrotrideutero-monophenyltriborat(1-), $LiB_3H_4D_3(C_6H_5)$.

In eine Falle mit Stickstoffhahn wurden unter Argonspülung 50ml einer 1.12m Lithiumphenyl-Lösung in einem Äther/Benzolgemisch pipettiert, ein Rührfisch zugegeben und die Falle an die HV-Apparatur gesteckt. Ein geringer Überschuß Deuterodiboran (2.4l, 460 Torr, 20°, 60mMol) wurde aufkondensiert; durch abwechselndes Kühlen und Erwärmen wurde dafür gesorgt, daß das Deuterodiboran nicht so weit auftaute, um einen Druck >600 Torr auszuüben. Die Reaktionslösung absorbierte das Gas schnell und hellte sich dabei auf. Nach zweistündigem Rühren wurde überschüssiges Deuterodiboran und das gesamte Lösungsmittel an der HV abgezogen. Zurück blieben 9.3g (92mMol, 82.5%) farbloses $LiBD_3(C_6H_5)$.

Auf 6.4g (64.3mMol) $LiBD_3(C_6H_5)$ wurden in einer Falle der HV 25ml (234mMol) absol. Monoglyme kondensiert. Beim Auftauen tritt eine beträchtliche Wärmetönung auf [19a].

Die Falle wurde samt Rührfisch unter Stickstoffspülung in einen 300ml-Autoklav gesteckt; dieser wurde zugeschraubt und über eine flexible PVC-Leitung mit der HV-Apparatur verbunden. Nach dem Einfrieren mit fl. Stickstoff und Evakuieren wurden 1.431 NTP (6.841, 171 Torr, 20°, 64mMol) Diboran aufkondensiert. Nach dem Auftauen stieg der Druck auf 7at. Zwanzigstündiges Rühren bei 50-60° steigerte den Druck auf 15at. Die entstandenen, nicht kondensierbaren Gase wurden wie in Versuch 17 massenspektrometrisch untersucht: 79% H_2, 20% HD, 1% D_2; das entspricht 89% H und 11% D.

Der Autoklaveninhalt, eine gelbliche, schwerbewegliche Flüssigkeit, blieb auch nach mehrtägigem Abpumpen an der HV-Apparatur (10^{-2} Torr) flüssig, und entspricht damit angenähert der Formel $LiB_3H_4D_3(C_6H_5)\cdot 4\,C_4H_{10}O_2$.

Versuch 32. Versuch zur Darstellung von Thalliumtetrahydrotrideuteromonophenyltriborat(1-), $Tl[B_3H_4D_3(C_6H_5)$.

3ml (≈6mMol) des in Versuch 31 erhaltenen Lithiumtetrahydrotrideuteromonophenyltriborat(1-)-Tetrakismonoäthylenglykoldimethylätherats wurden in 30ml Eiswasser gelöst. Dabei tritt teilweise Hydrolyse unter Gasentwicklung ein. Schnell wurden 10g (39mMol) Thalliumformiat in 10ml H_2O zugegeben. Der dabei erhaltene, sich schnell dunkel färbende Niederschlag wurde abfiltriert, kurz mit Eiswasser nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Während im Rohprodukt IR-spektroskopisch sowohl B-H-Banden bei 2410, 2278/cm, B-D-Banden bei 1795, 1656/cm und auch Phenylbanden bei 704/cm zu sehen sind, gelang es nicht, durch vorsichtiges Umlösen

aus Methanol bzw. Tetrahydrofuran ein Produkt mit diesen Eigenschaften zu erhalten. Bis 290° ist bei dem schwarzen Rohprodukt keine Veränderung festzustellen, nach dem Abkühlen ist die Substanz im Schmelzpunktröhrchen teilweise farblos geworden.

$Tl[B_3H_4D_3(C_6H_5)]$ (324.0) Ber. C 22.24 H 3.83 B 10.02 Tl 63.08
Gef. C 12.76 H 1.87 B 6.38 Tl 69.4

Versuch 33. Darstellung von Tetramethylammoniumtetrahydrotrideuteromonophenyltriborat(1-), $(CH_3)_4N[B_3H_4D_3(C_6H_5)]$.

Auch ein Niederschlag, erhalten aus 2ml (≈4mMol) der Lithiumverbindung aus Versuch 31 in 20ml Eiswasser mit 5g (4.9mMol) $(CH_3)_4N\,Cl$ in 5ml H_2O, ließ sich nicht unzersetzt aus Methanol, Äthanol, H_2O, Acetonitril oder Methylenchlorid umkristallisieren. Das Rohprodukt zeigt im IR Banden bei 2506, 2427/cm, vs, 2119-2128/cm, m, 1887, 1798/cm, s, 1140-1153/cm, m, 709/cm, vs, und 735, 742/cm, s.

Die Substanz zeigt bis 360° keine deutlich sichtbaren Veränderungen. Ab ≈ 180° werden die durchsichtigen Kristalle opak.

$(CH_3)_4N[B_3H_4D_3(C_6H_5)]$ (193.8) Ber. C 61.98 H 12.69 N 7.23
B 16.75
Gef. C 62.53 H 12.64 N 7.01
B 15.91

Versuch 34. Darstellung von Tetraphenylarsoniumtetrahydrotrideuteromonophenyltriborat(1-), $(C_6H_5)_4As[B_3H_4D_3(C_6H_5)]$.

Aus der Mutterlauge von Versuch 33 konnte mit 1g $(C_6H_5)_4AsCl$ noch ein spärlicher Niederschlag erzeugt werden (≈300mg), der sich ebenso wie das Tetramethylammoniumsalz nicht unzersetzt umkristallisieren ließ. Da die gelbliche Substanz IR-spektroskopisch nicht von größerer Bedeutung war (Kation als auch Anion enthalten die Phenylgruppe),wurde die Reindarstellung größerer Mengen unterlassen.

$(C_6H_5)_4As[B_3H_4D_3(C_6H_5)]$ (499.7) Ber. C 72.30 H 5.80
Gef. C 69.43 H 6.00

Versuch 35. Darstellung von Natriumhexahydrodiphenyltriborat(1-), $NaB_3H_6(C_6H_5)_2$.

12.0g (59.5mMol) frisch destilliertes ($Sdp._{0.2}$ 115°) Diphenylchlorboran wurde in 50ml absol. Diäthyläther gelöst und unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. zu einer Suspension von 10.0g (27.5mMol) $(CH_3)_4N[B_3H_8]$ (aus Versuch 2) in 200ml absol. Äther unter magnetischem Rühren getropft. Dabei trat aber keine sichtbare Reaktion ein. Der Tropftrichter wurde durch ein Quecksilberventil ersetzt; von Zeit zu Zeit wurden 1ml-Proben der klaren Lösung entnommem und auf Chloridionen geprüft. Nach zweiwöchigem Rühren waren nur mehr Spuren von Chlorid festzustellen, dafür trat beim Ansäuern mit verd. HNO_3 Gasentwicklung ein.

Die bräunliche, klare Lösung wurde vom farblosen Bodensatz unter Stickstoff abfiltriert und das Lösungsmittel bis auf etwa 40ml abgezogen. Die dunkelbraune verbliebene Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und unter Eiskühlung mit 20ml 4n NaOH durchgeschüttelt. Dabei trat mäßige Gasentwicklung ein. Die abgetrennte wäßrige Phase wurde zweimal mit frischem Äther extrahiert, um ätherlösliche Borphenylverbindungen abzutrennen. Die erhaltene, schwach gasende Lösung von $NaB_3H_6(C_6H_5)_2$ wurde schnell auf schwerer lösliche Derivate verarbeitet. (Zur Zeit dieser Operation bestand im Institut noch nicht die Möglichkeit, ^{11}B-NMR-Spektren aufnehmen zu lassen.)

Versuch 36. Darstellung von Tetramethylammonium- und Tetraphenylarsoniumhexahydrodiphenyltriborat(1-), $(CH_3)_4N[B_3H_6(C_6H_5)_2$ und $(C_6H_5)_4As[B_3H_6(C_6H_5)_2$.

Die in Versuch 35 erhaltene Lösung des Natriumhexahydrodiphenyltriborats(1-) in NaOH wurde mit 6g (52mMol) Tetramethylammoniumchlorid in 10ml 2n NaOH versetzt , und die etwas bräunliche, ölige, schlecht kristallisierende Abscheidung abgenutscht, trockengesaugt und mit Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Exsikkator waren es 2,6g.

$(CH_3)_4N[B_3H_6(C_6H_5)_2$ (266.9) Ber. C 72.01 H 10.58 N 5.28
B 12.16

Gef. C 75.41 H 10.71 N 4.19
B 11.30

Versuche, die Substanz aus gebräuchlichen Lösungsmitteln umzukristallisieren, schlugen fehl.

Aus dem Filtrat fiel mit $(C_6H_5)_4As\,Cl$-Lösung ein spärlicher, klebriger Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 110° unter Zersetzung schmolz.

Gemeinsame Banden des $(CH_3)_4N^+$ und $(C_6H_5)_4As^+[B_3H_6(C_6H_5)_2]^-$ im IR-Spektrum: 2410, 2387/cm, vs, 2179/cm, s, 1664-1672/cm, m-s, 1797/cm, m, 1577/cm, m, 1160/cm, s,br, 1145/cm, s, 717, 709, 703/cm, vs.

Versuch 37. Umsetzung von Lithiumtetrahydrogallat(1-) mit Diboran; Isolierung von Lithiumheptahydrodiborat(1-)-Tetrakismonoäthylenglykoldimethylätherat, $LiB_2H_7 \cdot 4\,C_4H_{10}O_2$.

Zu der filtrierten, klaren, ätherischen Lösung von $LiGaH_4$ (bereitet nach [106] aus 10g (57mMol) $GaCl_3$ in 140 ml Diäthyläther und 7.0g (880mMol) unter Äther vermahlenem Lithiumhydrid) wurden an der HV-Apparatur 100ml absol. Monoglyme hinzukondensiert, und der Äther aus einem Bad von -40° abgezogen. Der bei -30° halbfeste Brei (IR-Spektrum S.37) wurde mitsamt der Falle und einem Rührfisch unter Stickstoffspülung in einen 300ml-Autoklaven überführt. In den evakuierten Autoklaven wurden 1.34l NTP (6.84l, 160 Torr, 20°, 58.2mMol) Diboran einkondensiert, und die Reaktionsmischung bei -30° magnetisch gerührt. Da bei dieser Temperatur kein Druck abzulesen war, (das Manometer spricht erst ab ≈ 2-3at an) wurde die Temperatur im Laufe einer Woche auf Raumtemp. gesteigert und zwei Monate dabei belassen. Kein Druck > 2at konnte festgestellt werden. Der Autoklav wurde nach Abpumpen des gasförmigen Inhalts geöffnet,

die Falle unter Stickstoff entnommen und der Inhalt, ein dunkelgrauer, fester Bodensatz in einer farblosen Lösung, filtriert. Das Filtrat erstarrte beim Einengen an der HV-Apparatur zu großen, farblosen, zerfließlichen Kristallen.

$LiB_2H_7 \cdot 4\,C_4H_{10}O_2$ (396.1) Ber. Li 1.78 $H_{hydrid.}$ 5.47 B 1.78

Gef. Li 1.74 $H_{hydrid.}$ 5.72 B 1.84

Die Verbindung ist bei Raumtemperatur stabil, spaltet kein Diboran ab, hydolysiert aber heftig mit Wasser.

Der dunkelgraue Rückstand (≈ 5g) wurde in eine Glasfritte plaziert, die auf einer Saugflasche steckte, in der 2g $(C_6H_5)_4As]Cl$ in 100ml 1n NaOH vorlagen. Schnell wurde verd. Natronlauge durchgesaugt (heftige Reaktion auf der Fritte); das durchtropfende Filtrat erzeugte einen Niederschlag mit $(C_6H_5)_4As^+$, der gesammelt und getrocknet wurde (≈ 20mg). IR-Spektrum S.37 .

Versuch 38. Umsetzung von Natriumtetrahydrogallat(1-) mit Diboran.

Auf 1.5g (15.5mMol) $NaGaH_4$, das sich in einer Falle der HV-Apparatur befand, wurden 25ml absol. Monoglyme kondensiert, die Falle samt Inhalt und einem Rührfisch unter Stickstoffspülung in einen 300ml-Autoklav eingeführt und 0.411 NTP (9.24l, 55 Torr, 25°, 18.5mMol, 20% Überschuß bez. auf $NaGaH_4$) Diboran einkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde 11 Tage bei Raumtemp. gerührt, dann wurden die entstandenen Gase abgepumpt, der Autoklav geöffnet und die klare, gelbliche Überstehende Lösung vom dunklen Bodensatz abfiltriert. Der Rückstand reagierte heftig mit

Wasser, aber ein ähnlich wie in Versuch 37 mit $(C_6H_5)_4As\,Cl$ erzeugter Niederschlag zeigte im IR-Spektrum keine B-H- oder Ga-H-Absorptionsbanden.

Aus dem klaren Filtrat schieden sich nach 3 Wochen Stehen unter N_2 plötzlich schwarze Flöckchen (von Galliummetall) ab. Nachdem ein IR-Spektrum der Lösung aufgenommen worden war, (und der dabei benützte Stickstoff wohl nicht ganz trocken war) zersetzte sich die Lösung über Nacht zu schwarz-weissen Produkten. Ähnlich wie in Versuch 37 wurde die teilweise zersetzte Substanz mit 2n NaOH durch eine Fritte in eine Lösung von $(C_6H_5)_4P\,Cl$ genutscht. Dabei fiel in Spuren ein farbloser Niederschlag aus, während die alkalische Lösung noch über eine längere Zeitspanne hinweg Wasserstoff entwickelte.

Versuch 39. Umsetzung von Lithiumtetrahydroaluminat(1-) mit Diboran.

136ml einer 1.6m $LiAlH_4$-Lösung in Diglyme (enthält 8.25g (217mMol) $LiAlH_4$) wurden unter Stickstoffspülung in einen 300ml Autoklav pipettiert und mit 4.81 NTP (214mMol) Diboran 30 Stdn. auf 90° erhitzt. Der Druck stieg dabei nicht über 20at. (Bei Abspaltung von H_2 sollten etwa 40at entstehen.) Deshalb wurde die Badtemperatur auf 120° und nach drei Tagen auf 160° erhöht. Da der Druck noch immer nicht über 30at gestiegen war, wurde die Reaktion abgebrochen, der gasförmige Inhalt über die HV-Apparatur abgesaugt und der Autoklav geöffnet. Der Inhalt bestand aus großen, farblosen "Kristallen", die mit Petrol-

äther gewaschen wurden. Bei mikroskopischer Betrachtung erwiesen sich die Kristalle als glasartiges Polymerisat.
Analyse: Gef. Li 1.3 B 4.8 Al 8.0 C 39.50 H 8.22
C : H = 6 : 14.9 , Diglyme: C : H = 6 : 14
Bei alkalischer Hydrolyse entsteht (unter Gasentwicklung) eine Lösung, aus der mit $(C_6H_5)_4As^+$ ein geringer, Bor enthaltender Niederschlag ausfällt.

Versuch 40. Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat(1-) mit Diäthylaluminiumchlorid.

Bei einer Badtemperatur von -50° wurden 25ml einer 1.6m ätherischen Lösung (40mMol) von Diäthylaluminiumchlorid unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre zu 173ml einer 0.233m ätherischen Lösung (40.3mMol) von NaB_3H_8 getropft. Nachdem sich bei dieser Temperatur kein in Äther unlösliches NaCl gebildet hatte, wurde die Mischung auf R.temp. aufgetaut, dann unter Rühren 18 Stdn. am Rückfluß gekocht. Da immer noch das gesamte Chlor in Lösung vorlag, wurden 150ml der Lösung in einem 200ml-Autoklav 40 Stdn. auf 110° erhitzt. (Druck 20at, nach dem Abkühlen auf Raumtemp. 8 at) Etwa 1.4l Wasserstoff konnten abgepumpt werden. Den Inhalt des Autoklaven bildete ein farbloses Pulver in klarer Flüssigkeit. Das Pulver wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. (6.5g) Zers.-P. 260° (wird gelblich)
Analyse: Gef. C 15.24 H 5.65 Cl 10.57 Al 13.22 B 6.77
Mit Wasser tritt Hydrolyse unter Gasentwicklung ein, aus der wäßrigen Lösung fällt mit $(C_6H_5)_4As^+$ $(C_6H_5)_4As[B_3H_8]$. Durch Extraktion mit Benzol, Äther und Chloroform ließ

Versuch 41. Darstellung von Natriumheptahydrocyanotriborat(1-), $Na[B_3H_7CN]$.

Umsetzungen von Natriumoktahydrotriborat mit Blausäure in Äther verlaufen nur zögernd. Das beste Ergebnis wird erzielt, wenn man auf NaB_3H_8, wie es in Versuch 1 erhalten wird, in der geschlossenen HV-Apparatur HCN einwirken läßt.

Auf 5g rohes Natriumoktahydrotriborat (≈ 20mMol, bez. auf $NaB_3H_8 \cdot 2\,C_4H_{10}O_2$) in einer Falle der HV-Apparatur wurden 10ml Monoglyme kondensiert, mittels eines Rührfischs homogenisiert und 540mg (20mMol) HCN aufkondensiert. Nach 3 Tagen Rühren wurde der entstandene Wasserstoff und überschüssiges Lösungsmittel abgepumpt und der gelbe Rückstand in 20ml Wasser gelöst. Die Lösung gast und muß von etwas nach Boranen riechendem, gelbem Schaum abfiltriert werden. Bei Zugabe konzentrierter wäßriger Lösungen von $(C_6H_5)_3S]Cl$, $(C_6H_5)_3Se]Cl$ und $(C_6H_5)_4P]Cl$ entstehen ölige Abscheidungen, die nicht zur Kristallisation gebracht werden können. Dagegen fiel mit 1g $(C_6H_5)_4As]Cl$ ein Niederschlag, der beim Reiben kristallisierte, abfiltriert wurde und sich in wenig Methanol gut löste. Durch Zugabe von Wasser und Abkühlung wurde $(C_6H_5)_4As[B_3H_7CN \cdot 2\,H_2O$ in durchsichtigen, derben Kristallen abgeschieden. Schmp. 107° (im eigenen Kristallwasser, wird bei weiterem Erhitzen bei ≈ 170° wieder fest und schmilzt dann nicht mehr ⟨ 330°).

$(C_6H_5)_4As[B_3H_7CN \cdot 2\,H_2O$ (484.9) Ber. C 61.92 H 6.44 B 6.69
N 2.88

Gef. C 61.85 H 6.53 B 6.90
N 2.82

Auch mit Thalliumformiat entsteht ein zuerst ölig anfallender Niederschlag, der aber durch Umkristallisation aus H_2O oder Methanol nicht analysenrein erhalten werden konnte:

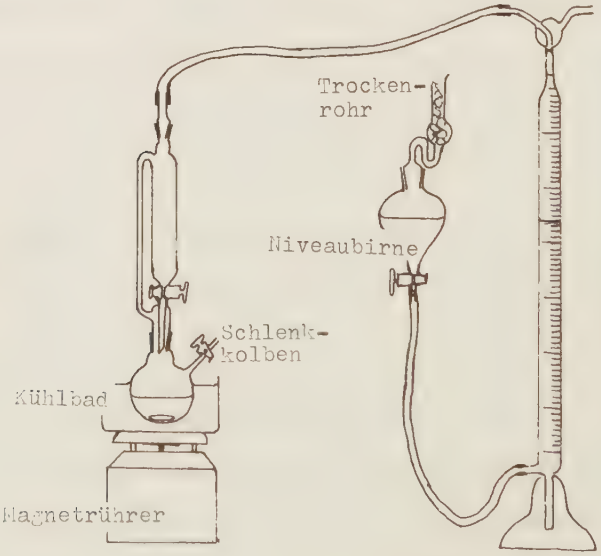
$Tl_4B_3H_7CN$ (484.9) Ber. Tl 75.70

Gef. Tl 79.50

TlB_3H_8 (244.9) Ber. Tl 83.44

Versuch 42. Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat(1-) mit Rhodanwasserstoffsäure.

Um das bei den folgenden Umsetzungen freiwerdende Gas messen zu können, wurde eine Gasbürette, gefüllt mit dem bei der Umsetzung benützten Lösungsmittel Diäthyläther, über einen Dreiwegehahn mit dem Reaktionsgefäß verbunden.



In einer Stickstoffatmosphäre wurden zur Lösung von 2.5 mMol NaB_3H_8 in 120 ml absol. Diäthyläther im Verlauf von

zwei Stdn. unter Eiskühlung 2.5mMol HSCN in 3.3ml Äther getropft. Dabei trat eine Volumenzunahme von 74.6ml (2.8 mMol) auf. Die fast klare, schwach gelbliche Reaktionslösung wurde an der HV-Apparatur vom Lösungsmittel befreit; zurück blieb ein gelbliches Öl, welches sich in D_2O unter mäßiger Gasentwicklung löste. Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid fällte einen farblosen Niederschlag, der mit H_2O gewaschen und dann getrocknet wurde, aber sich selbst unter schonenden Bedingungen nicht unzersetzt aus Methanol umkristallisieren ließ. Beim Lösen in Methanol trat Gasentwicklung ein; isoliert wurde $(C_6H_5)_4As\,SCN$, Schmp. 260°. Das Verhältnis Kohlenstoff zu Wasserstoff betrug im rohen, frischen $(C_6H_5)_4As[B_3H_7(SCN)$ 25 : 27.4 (ber. 25 : 27).

Versuch 43. Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat(1-) mit Azidodithiokohlensäure.

Analog Versuch 42 wurden durch Zusatz von 2.5mMol $HSCSN_3$ in 20.3ml Äther zu 2.5mMol NaB_3H_8 in 100ml Äther bei 4° unter Rühren 80.4ml (3.1mMol) Gas entwickelt. Die klare, gelbliche Lösung wurde an der HV-Apparatur zu einem gelblichen Öl eingeengt, welches sich in Wasser unter mäßiger Gasentwicklung auflöste. Zusatz von wäßriger $(C_6H_5)_4As\,Cl$-Lösung fällte 1g eines zähen, klebrigen, sich zusammenballenden Niederschlags aus. Beim Versuch, diesen Stoff aus Methanol umzulösen, trat sofort Gasentwicklung und Bildung eines festen, farblosen Körpers ein. Dieser wurde nach dem Umkristallisieren aus Methanol IR-spektroskopisch und analytisch als $(C_6H_5)_4As\,SCN$ identifiziert.

$(C_{\ \ \ \ })_4As\,SCN$ (441.4) ber. C 63.05 H 4.57 N 3.17

gef. C 57.22 H 4.37 N 3.09

Aus NaB_3H_8 und $(C_{\ \ \ \ })_4AsCl$ als schwerlöslichen Salz gefällt. $(C_{\ \ \ \ })_4As\,B_{\ \ \ \ }$ zerfällt bei Raumtemperatur unter Schwefelabscheidung, einer Schwefelbildung zu $(C_6H_5)_4As\,SCN$ und Schwefel.

$(C_6H_5)_4As\,SCN + S$ (473.3) Ber. C 63.42 H 4.26 N 2.96

Gef. C 62.63 H 4.51 N 2.89

Versuch 44. Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat(1-) mit Tricyanomethan.

Ähnlich wie in Versuch 42 wurden zu 2.9mMol NaB_3H_8 in 116ml Äther 42ml einer 0.068m (2.9mMol) Lösung von $HC(CN)_3$ in Äther unter Rühren und in einer Stickstoffatmosphäre getropft. Während die Reaktion bei 0° durchgeführt wurde, fiel eine feste, gelbe Substanz aus, die nach Beendigung der Umsetzung abfiltriert wurde. Die Volumenzunahme in der Gasbürette betrug 190ml (7.8mMol).

Die trockene, gelbe Substanz explodierte kurze Zeit nach dem Umfüllen aus der Stickstoffritte in ein Präparateglas.

Das Filtrat der Reaktionslösung wurde an der HV-Apparatur vom Lösungsmittel befreit und blieb als ebenfalls gelbe Substanz zurück, die langsam Blausäure abgab. Sie löste sich in Wasser unter Gasentwicklung und gab mit $(CH_3)_4NCl$ und $(C_6H_5)_4AsCl$ Niederschläge, die nur Spuren von Stickstoff enthielten.

Rohes Natriumsalz: C 14.35 H 5.27 N 6.02

Niederschlag mit $(C_6H_5)_4As^+$: C 60.62 H 5.64 N 0.31 B 6.39

(zum Vgl. $(C_6H_5)_4As\,B_{\ \ \ \ }$: C 68.01 H 6.67 N 0.00 B 7.65)

Dagegen fällt $(C_6H_5)_4As\,Cl$ aus Lösungen des Ions $C(CN)_3^-$ reines $(C_6H_5)_4As[C(CN)_3]$, Schmp. 99°.

$(C_6H_5)_4As[C(CN)_3]$ (475.4) Ber. C 70.74 H 4.24 N 8.34

Gef. C 70.68 H 4.66 N 8.62

Versuch 45. Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat(1-) mit Stickstoffwasserstoffsäure.

100ml einer 0.025m ätherischen NaB_3H_8-Lösung (2.5mMol) wurden bei -20° unter Stickstoff mit 2.4ml einer 1.05m ätherischen Stickstoffwasserstoffsäure (2.5mMol) umgesetzt. Die Volumenzunahme betrug 26.8ml. Innerhalb von 2 Stdn. wurde die Reaktionsmischung auf 0° erwärmt; dabei entwikkelten sich weitere 50.2ml Gas; insgesamt 77ml (3mMol). Das Lösungsmittel wurde an der HV-Apparatur abgezogen, und der in Röhrchen zurückbleibende, gelbliche Rückstand in Wasser gelöst. Dabei trat relativ starke Gasentwicklung ein. Mit $(C_6H_5)_4As\,Cl$ fiel ein kolloidaler, farbloser Niederschlag aus, der nach dem Abzentrifugieren und Trocknen analysiert wurde: Gef. C 51.46 H 6.07 N 2.19 B 8.10 , C : H : N : B = 24 : 34 : 1.2 : 4.1 . Pro $C_{24}H_{20}As$ - Gruppe sind 1.2 Stickstoffatome vorhanden.

Versuch 46. Umsetzung von Natriumoktahydrotriborat(1-) mit Cyansäure.

Setzt man analog Versuch 42 2.4mMol NaB_3H_8 in Äther mit 2.5mMol frisch umkondensierter Cyansäure in 11.8ml Äther bei 0° um, so entwickelt sich anfangs rasch ein Gas und

und ein Niederschlag setzt sich ab, der sich aber im Laufe der fortschreitenden Reaktion wieder auflöst. Nach zweistündigem Rühren entsteht kein Wasserstoff mehr. Insgesamt trat eine Volumenvergrößerung von 26.8ml (1.1mMol) ein. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende, farblose Sirup wird von Wasser heftig unter Gasentwicklung hydrolysiert. Mit $(C_6H_5)_4AsCl$ kann ein Niederschlag erzeugt werden, der sich nach dem Umkristallisieren aus Methanol als $(C_6H_5)_4As[B_3H_8]$ erweist : Ber. C 68.01 H 6.67 B 7.65

Gef. C 66.78 H 6.43 B 7.15.

4. Zusammenfassung

4.1. Reaktionen von Tetramethylammoniumoktahydrotriborat(1-) mit Oniumhalogeniden.

Aus Natriumoktahydrotriborat(1-) leicht zugängliches und leicht zu reinigendes Tetramethylammoniumoktahydrotriborat(1-) liefert in wäßriger Lösung mit Oniumverbindungen der Elemente Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Schwefel, Selen, Tellur und Jod die entsprechenden schwerlöslichen Oniumoktahydrotriborate(1-). Die Stabilität dieser Verbindungen hängt von der Stellung des Zentralatoms im Periodensystem ab: steigende Größe und Abnahme der Koordinationszahl labilisieren die entsprechenden Oniumoktahydrotriborate und führen zu intramolekularen Redoxreaktionen. Während Tetraphenylbismutoniumoktahydrotriborat erstaunlich stabil ist, zerfällt Triphenyltelluroniumoktahydrotriborat bei Raumtemperatur u.a. in Diphenyltellur und Benzol; Diphenyljodoniumoktahydrotriborat ist noch zersetzlicher und verpufft beim Versuch, es zu isolieren. Tetraphenylphosphonium- und besonders Tetraphenylarsoniumoktahydrotriborat sind in Wasser so schwer löslich, daß sie zur analytischen Bestimmung des Oktahydrotriborat(1-)-Anions geeignet sind.

4.2. Reaktionen von Thalliumoktahydrotriborat(1-) mit Alkali- und Erdalkalijodiden.

Nachdem es gelungen war, Thalliumoktahydrotriborat(1-) in ausreichender Menge und Reinheit zu gewinnen, eröffnete sich ein weites Feld interessanter Reaktionen. Seine relativ gute

Löslichkeit in Wasser, Alkoholen, Polyäthern etc. und die große Affinität des Thallium-I-Ions zu Halogeniden, bes. zu Jodid, erzwingen die Reaktion mit jeder ionischen und kovalenten Jodverbindung. Durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen an Alkali- und Erdalkalijodid und Thalliumoktahydrotriborat in Wasser gelangt man nach Abtrennung des sehr schwer löslichen Thallium-I-jodids zu reinen, konzentrierten wässerigen Lösungen der entsprechenden Alkali- und Erdalkalioktahydrotriborate(1-). In festem Zustand ließen sich nur die Alkalioktahydrotriborate isolieren. Magnesium- und Ammoniumoktahydrotriborat-Lösungen zersetzen sich schon bei Raumtemperatur, die übrigen erst beim starken Einengen, dann aber explosiv. Die Reaktion von Thalliumsalzen auch substituierter Oktahydrotriborate mit Alkalijodiden läßt sich ausnützen, um konzentrierte Lösungen der entsprechenden Anionen für spektroskopische Untersuchungen zu gewinnen.

4.3. Reaktionen substituierter Tetrahydroborate(1-) mit Diboran(6) und Perdeuterodiboran(6).

Die massenspektrometrische Untersuchung des bei der Reaktion

$$NaBD_4 + B_2H_6 \xrightarrow[\text{Druck, erhöhte Temp.}]{\text{Polyäther}} NaB_3H_4D_4 + H_2$$

entstandenen Gasgemischs (94,5% H, 5,5% D) ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß der entstandene Wasserstoff ausschließlich vom Diboran(6) stammt. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit und die Notwendigkeit der Verwendung spezifischer Donorlösungsmittel für obige Umsetzung führen zu dem Schluß, als reaktive Zwischenstufe ein (anderweitig gesichertes [15]) Diboran(4)-Donoraddukt (B_2H_4·Monoglyme) zu postulieren.

Diese Hypothese wird durch die Darstellung weiterer neuer, substituierter Oktahydrotriborate(1-), wie Lithiumheptahydromonodeuterotriborat(1-) und Lithiumtetrahydrotrideuterophenyltriborat(1-) und die massenspektrometrische Untersuchung des dabei gebildeten Wasserstoffs erhärtet. Diese Anionen und das in gleicher Weise erstmals erhaltene Oktadeuterotriborat(1-) wurden als schwerlösliche Thallium- und Oniumsalze charakterisiert. ^{1}H- und ^{11}B-NMR-spektroskopische Untersuchungen unterstrichen die behauptete [74] Gleichwertigkeit der drei Boratome bzw. aller Wasserstoffatome im Oktahydrotriborat(1-). Interessanterweise verändert steigende Substitution von H durch D nur wenig den Habitus der Spektren: daraus kann der Schluß abgeleitet werden, daß nicht die absolute Anzahl der Protonen für die Aufspaltung der Borresonanzlinie (vice versa) verantwortlich ist, sondern die Anzahl der (durch schnelle Tautomerie) einnehmbaren Positionen.

Phenylsubstituierte Oktahydrotriborate zersetzen sich in wäßriger Lösung, und zwar entgegen der gewöhnlich angenommenen Polarisierung $>\overset{\delta+}{B}-\overset{\delta-}{C}\lesssim$ zu $>B-H$ und $HO-C\lesssim$; die Ursache dafür dürfte in der außerordentlichen Stabilität des Oktahydrotriborats(1-) (und dem bei seiner Bildung erzielten Gewinn an Resonanzenergie) zu suchen sein.

4.4. Abbaureaktion von phenylsubstituiertem Tetraboran(10) zu phenylsubstituiertem Oktahydrotriborat(1-).

Durch "boron insertion" [23] der Diphenylbor-Gruppe in das Oktahydrotriborat(1-) entsteht ein (nicht isoliertes) 2.2-Diphenyltetraboran(10), das mit Hydroxidionen asymmetrisch

in ein Hexahydrodiphenyltriborat(1-) und ein zu Borsäure weiterreagierendes Boroniumkation gespalten werden kann. Das in wäßriger Lösung unbeständige Hexahydrodiphenyltriborat(1-) kann durch Zugabe großer Kationen wie Tetramethylammonium und Tetraphenylarsonium als schwerlösliches Salz stabilisiert werden.

4.5. Reaktionen von Tetrahydrogallat(1-) und Tetrahydroaluminat(1-) mit Diboran.

Diboran reagiert bei tiefen Temperaturen mit Lithiumtetrahydrogallat(1-) in Polyäthern unter Aufnahme eines Hydridions zu Lithiumheptahydrodiborat(1-) und solvatisiertem Galliumwasserstoff (ähnlich verläuft die Tieftemperaturreaktion von Tetrahydroborat(1-) mit Diboran) :

$$B_2H_6 + LiGaH_4 \xrightarrow{\text{Monoglyme}} LiB_2H_7 \cdot 4\,\text{Monoglyme} + GaH_3 \quad .$$

Bei der erhöhten Temperatur, die für die Bildung der nötigen Gleichgewichtskonzentration an reaktivem Diboran(4)-monoäthylenglykoldimethylätherat erforderlich ist, sind Galliumwasserstoffverbindungen zu labil, um größere Mengen eines "Oktahydro-galla-triborats" zu bilden. Ein in Spuren aus der wäßrigen! Lösung der Reaktionsprodukte mit Tetraphenylarsoniumchlorid ausgefällter Niederschlag enthielt laut IR-Spektrum B-H- und Ga-H-Bindungen.

Vorversuche mit Aluminium- und Rheniumwasserstoffverbindungen erstickten die anfänglich gehegte Hoffnung, auf dem geschilderten Weg zu definierten Verbindungen zu gelangen, die diese Heteroatome im B_3-Gerüst eingebaut enthalten.

4.6. Reaktionen von Pseudohalogensäuren mit Natriumoktahydrotriborat(1-).

Pseudohalogensäuren wie Blausäure, Rhodanwasserstoffsäure, Azidodothiokohlensäure, Tricyanomethan, Stickstoffwasserstoffsäure und Cyansäure reagieren mit Natriumoktahydrotriborat in ätherischer Lösung unter Wasserstoffabspaltung zu den entsprechend substituierten Oktahydrotriboraten. Deren weiteres Schicksal wird im einzelnen Fall durch das Oxidationspotential und die Stabilität des Restes als solchem (und außerdem durch die Hydrolysebeständigkeit bei wäßriger Aufarbeitung) bestimmt.

Das auch beim Abbau von Tetraboran mit Cyanid [4] entstehende Heptahydrocyanotriborat-Anion ist bei weitem das beständigste Substitutionsprodukt und liefert mit Tetraphenylarsoniumchlorid kristallines Tetraphenylarsoniumheptahydrocyanotriborat(1-)-Dihydrat. Die Rhodanidgruppe im Tetraphenylarsoniumheptahydro(thiocyanato)triborat(1-) wird bei Raumtemperatur schnell zu Verbindungen reduziert, die mehr der Domäne der organischen Chemie angehören. Der Zerfall der Azidodithiocarbonat-Gruppe in Rhodanid, Stickstoff und Schwefel konnte bewiesen werden. Beim Zerfall des Heptahydro(azidodithiocarbonato)triborats entstehen unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefel die gleichen Abbbauprodukte wie beim Heptahydro(thiocyanato)triborat. Die Tricyanomethanidgruppe wird von hydridischem Wasserstoff reduziert und spaltet zwei Moleküle Blausäure ab.

Die Azidgruppe verliert erst bei der wäßrigen Aufarbeitung ein Molekül Stickstoff. Daneben bildet sich eine Verbindung mit einer Aminogruppe.

Cyansäure reagiert mit Natriumoktahydrotriborat unter Abspaltung von nur einem Drittel der erwarteten Wasserstoffmenge. Das legt eine Trimerisierung und Hydrierung nahe.

Für die Beständigkeit der pseudohalogensubstituierten Oktahydrotriborate läßt sich folgende Reihe annehmender Stabilitäten aufstellen:

$CN \gg SCN > SCSN_3 > N_3 \gg OCN$, $C(CN)_3$.

5. Literaturverzeichnis

1) Abel, E.W., S.H.Dangegaonker, W.Gerrard und M.F.Lappert J.chem.Soc. 1956, 4697

2) Adams, R.M., in Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, 1.Aufl., S.553, Interscience Publishers, New York, 1964

3) Adams, R.M., ibidem S.606

4) Aftandilian, V.D., H.C.Miller und E.L.Muetterties, J.Amer.chem.Soc. 83, 2471 (1961)

5) Baker, E.B., R.B.Ellis und W.S.Wilcox, J.Inorg.nucl.Chem. 23, 41 (1961)

6) Bauer, S.H., J.Amer.chem.Soc. 78, 5775 (1956)

7) Baylis, A.B., G.A.Pressley, Jr., E.J.Sinke und F.E. Stafford, J.Amer.chem.Soc. 86, 5358 (1964)

8) Beringer, F.M., J.physic.Chem. 60, 141 (1956)

9) Birckenbach, L. und E.Büchner, Ber.dtsch.chem.Ges. 73, 1153 (1940)

10) Blicke, F.F., U.A.Oakdale und F.D.Smith, J.Amer.chem.Soc. 53, 1028 (1931)

11) Blicke, F.F., H.H.Willard und J.T.Taras, J.Amer.chem.Soc. 61, 88 (1939)

12) Brown, H.C. und P.A.Tierney, J.Amer.chem.Soc. 80, 1552 (1958)

13) Brown, H.C., P.F.Stehle und P.A.Tierney, J.Amer.chem.Soc. 79, 2020 (1957)

14) Carter, J.C. und R.W.Parry, J.Amer.chem.Soc. 87, 2354 (1965)

15) Deever, W.R., E.R.Lory und D.M.Ritter, Inorg.Chem. 8, 1263 (1969)

16) Deever, W.R. und D.M.Ritter, J.Amer.chem.Soc. 89, 5073 (1967)

17) Dessy, R.E. und E.Grannen, Jr., J.Amer.chem.Soc. 83, 3953 (1961)

18) Dilthey, W., Z.angew.Chemie 34, 596 (1921)

19) Ellis, I.A., D.F.Gaines und R.Schaeffer, J.Amer.chem.Soc. 85, 3885 (1963)

19a) Brown, H.C., E.J.Mead und P.A.Tierney, J.Amer.chem.Soc. 79, 5400 (1957)

20) Enrione, R.E. und R.Schaeffer,
J.Inorg.nucl.Chem. 18, 103 (1961)
21) Fehlner, T.B., J.Amer.chem.Soc. 87, 4200 (1965)
22) Finholt, A.E., A.C.Bond und H.I.Schlesinger,
J.Amer.chem.Soc. 69, 1199 (1947)
23) Gaines, D.F., J.Amer.chem.Soc. 91, 6503 (1969)
24) Gaines, D.F., Inorg.Chem. 2, 523 (1963)
25) Gaines, D.F., R.Schaeffer und F.Tebbe,
Inorg.Chem. 2, 256 (1963)
26) Gattermann, L. und H.Wieland, Die Praxis des organischen
Chemikers, 41.Aufl., S.320, Walter de Gruyter & Co.,
Berlin 1962
27) Gilman, H. und G.E.Brown, J.Amer.chem.Soc. 67, 824 (1945)
28) Graybill, B.M. und J.K.Ruff,
J.Amer.chem.Soc. 84, 1062 (1962)
29) Graybill, B.M., J.K.Ruff und M.F.Hawthorne,
J.Amer.chem.Soc. 83, 2669 (1961)
30) Greenwood, N.N. und J.A.McGinnety,
Chem.Commun. 14, 331 (1965)
31) Greenwood, N.N. und M.G.H.Wallbridge,
J.chem.Soc. 1963, 3912
32) Greenwood, N.N. und A.Storr, J.chem.Soc. 1965, 3426
33) Grimes, R.N. und W.J.Rademaker,
J.Amer.chem.Soc. 91, 6489 (1969)
34) Handbuch der präparativen anorganischen Chemie (G.Brauer), 2.Aufl.,Bd. I, S.747, Ferdinand Enke Verlag,
Stuttgart 1960
35) Heal, H.G., J.Inorg.nucl.Chem. 16, 208 (1961)
36) Herber, R.H., Inorganic Isotopic Syntheses, W.A.Benjamin
Inc., New York 1962
37) Hill. M.M., M.S. Thesis, Indiana University 1967, zit. in
Progress of Boron Chemistry 2, 1970
38) Hillman, M.J., J.Inorg.nucl.Chem. 12, 383 (1960)
39) Holding, A.F.LeC. und W.A.Ross,
J.Appl.Chem (London) 8, 321 (1958)
40) Hough, W.V. und L.J.Edwards,
Advan.Chem.Ser. 32, 184 (1961)

41) Hough, W.V., L.J.Edwards und A.D.McElroy,
J.Amer.chem.Soc. 80, 1828 (1958)
42) Hough, W.V., L.J.Edwards und A.D.McElroy,
J.Amer.chem.Soc. 78. 689 (1956)
43) Keller, P.C., Inorg.Chem. 8, 2457 (1969)
44) Klanberg, F., Proc.Chem.Soc. 1961, 203
45) Klanberg, F., Z.anorg.allg.Chem. 316, 197 (1962)
46) Klanberg, F. und E.L.Muetterties,
Inorg.Chem. 5, 1955 (1966)
47) Klanberg, F., E.L.Muetterties und L.J.Guggenberger,
Inorg.Chem. 7, 2272 (1968)
48) Kodama, G., R.W.Parry und J.C.Carter,
J.Amer.chem.Soc. 81, 3534 (1959)
49) Lederer, C., Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 2287 (1911)
50) Leicester, H.M.,Org.Syntheses, Coll.Vol.2, S.238 (1948)
51) Lieber, E., E.Oftedahl und C.N.R.Rao,
J.org.Chemistry 28, 194 (1963)
52) Linhard, M., Z.anorg.allg.Chem. 236, 200 (1938)
53) Lippard, S.J. und D.A.Ucko, Inorg.Chem. 7, 1051 (1968)
54) Lipscomb, W.N., Boron Hydrides, W.A.Benjamin Inc.
New York 1963
55) Lipscomb, W.N., Advances in Inorganic and Radiochemistry,
Vol. 1, S.132, Academic Press, New York 1959
56) Lory, E.R. und D.M.Ritter, Inorg.Chem. 10, 939 (1971)
57) Malone, L.J. und R.W.Parry, Inorg.Chem. 6, 817 (1967)
58) Marynick, D. und T.Onak, J.chem.Soc.(A) 1970, 1160
59) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl.,Bd.VI/2
S.194, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962)
60) Middleton, W.J., J.Amer.chem.Soc. 80, 2795 (1958)
61) Miller, H.C., N.E.Miller und E.L.Muetterties,
Inorg.Chem. 3, 1456 (1964)
62) Miller, H.C., N.E.Miller und E.L.Muetterties,
J.Amer.chem.Soc. 85, 3885 (1963)
63) Miller, H.C. und E.L.Muetterties, Inorganic Syntheses,
Vol. X, S.81, McGraw-Hill Book Company, New York 1967
64) Morgan, G.T. und F.M.G.Micklethwait,
J.chem.Soc. (London) 99, 2290 (1911)
65) Nomenclature, Inorg.Chem. 7, 1945 (1968)

66) Norman, A.D. und R.Schaeffer,
J.physic.Chem. 70, 1662 (1966)
67) Opp, D., Dissertation München 1971
68) Opp, D., persönliche Mitteilung
69) Org.Syntheses, Coll. Vol. II, S. 379, John Wiley & Sons Inc., New York 1948
70) Parry, R.W., R.W.Rudolph und D.F.Shriver,
Inorg.Chem. 3, 1479 (1964)
71) Parshall, G.W., J.Amer.chem.Soc. 86, 361 (1964)
72) Pauling, L., Die Natur der chemischen Bindung, 3.Aufl., S. 355, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968
73) Peters, C.R. und C.E.Nordman,
J.Amer.chem.Soc. 82, 5758 (1960)
74) Phillips, W.D., H.C.Miller und E.L.Muetterties,
J.Amer.chem.Soc. 81, 4496 (1959)
75) Pitochelli, A.R., R.Ettinger, J.A.Dupont und M.F.Hawthorne, J.Amer.chem.Soc. 84, 1057 (1962)
76) Pitzer, K.S., J.Amer.chem.Soc. 67, 1126 (1945)
77) Ploog, K., unveröffentliche Ergebnisse
78) Potratz, H.A. und J.M.Rosen,Analytic.Chem. 21, 1276 (1949)
79) Rao, C.N.R., Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, S. 270, Academic Press, New York 1963
80) Renner, T., Angew.Chem. 69, 478 (1957)
81) Rustad, D.S. und W.L.Jolly, Inorg.Chem. 7, 213 (1968)
82) Ryschkewitsch, G.E., J.Amer.chem.Soc. 89, 3145 (1967)
83) Savory, C.G. und M.G.H.Wallbridge,
Inorg.Chem. 10, 419 (1971)
84) Schaeffer, R., F.Tebbe und C.Phillips,
Inorg.Chem. 3, 1475 (1964)
85) Schlesinger, H.I., H.C.Brown, H.R.Hoekstra und L.R.Rapp,
J.Amer.chem.Soc. 75, 199 (1953)
86) Schmidtmann,H., Chem.Ber. 29, 1168 (1896)
87) Shriner, R.L., H.C.Struck und W.J.Jorison,
J.Amer.chem.Soc. 52, 2060 (1930)
88) Shriner, R.L. und C.N.Wolf,Org.Syntheses 30, 95 (1950)
89) Shriver, D.F., R.L.Amster und R.C.Taylor,
J.Amer.chem.Soc. 84, 1321 (1962)
90) Slotta, K.H., Ber.dtsch,chem.Ges. 67. 1028 (1934)

91) Smith, G.B.L., Inorg.Syntheses 1, 82 (1939)
92) Stock, A., F.Kurzen und H.Laudenklos,
Z.anorg.allg.Chem. 225, 243 (1935)
93) Stock, A. und E.Kuss, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 810 (1914)
94) Stock, A. und E.Kuss, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 789 (1923)
95) Stock, A. und H.Laudenklos,
Z.anorg.allg.Chem. 228, 178 (1936)
96) Stock, A. W.Sütterlin und F.Kurzen
Z.anorg. allg.Chem. 225, 225 (1935)
97) Trofimenko, S., E.L.Little und H.F.Mower,
J.org.Chemistry 27, I, 435 (1962)
98) Urry, G., A.G.Garrett und H.I.Schlesinger,
Inorg.Chem. 2, 396 (1963)
99) Waddington, T.C., J.chem.Soc.(London) 1958, 4783
100) Wade, R.C., E.A.Sullivan, J.R.Berschied, Jr., und
K.F.Purcell, Inorg.Chem. 9, 2146 (1970)
101) Wartik, T., R.Moore und H.I.Schlesinger,
J.Amer.chem.Soc. 71, 5293 (1949)
102) Wiberg, E., Z.anorg.allg.Chem. 225, 262 (1935)
103) Wiberg, E., O.Dittmann, H.Nöth und M.Schmidt,
Z.Naturforsch. 12b, 62 (1957)
104) Wiberg, E., J.E.F.Evans und H.Nöth,
Z.Naturforsch. 13b, 265 (1958)
105) Wiberg, E. und H.Michaud, Z.Naturforsch. 9b, 499 (1954)
106) Wiberg, E. und M.Schmidt, Z.Naturforsch. 6b, 171 (1951)
107) Wiberg, E. und M.Schmidt, Z.Naturforsch. 6b, 458 (1951)
108) Winter, L., Dissertation München 1962
109) Wildi, B.S., S.W.Taylor und H.A.Potratz,
J.Amer.chem.Soc. 73, 1965 (1951)
110) Willard, H.H., L.R.Perkins und F.F.Blicke,
J.Amer.chem.Soc. 70, 737 (1948)
111) Wittig, G. und K.Clauß,Liebigs Ann.Chem. 578, 136 (1952)
112) Wittig, G. und P.Raff, Z.Naturforsch. 6b, 225 (1951)
113) Wittig, G., G.Keicher, A.Rückert und P.Raff,
Liebigs Ann.Chem. 563, 110 (1949)
114) Zakharkin, L.I., V.V.Gavrilenko und Y.N.Karaksin,
Synthesis in Inorganic and Metal-Organic Chemistry,
1, 37 (1971)

Lebenslauf

Am 25. Januar 1941 wurde ich als Sohn des Bankkaufmanns Ernst Gut und seiner Ehefrau Hermine, geb. Straub, in Augsburg geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich 1951 in das Realgymnasium Augsburg ein, wo ich im Juli 1960 das Abitur bestand. Ab Wintersemester 1960/61 studierte ich Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München und legte die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Mai 1966 ab. Im Anschluß daran begann ich im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. E. Amberger mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit. Seit November 1966 bin ich Verwalter einer Assistentenstelle.